



HAL
open science

Formation, par réduction de sels de diazonium, de couches organiques mixtes contrôlées en épaisseur et en composition

Julien Billon

► **To cite this version:**

Julien Billon. Formation, par réduction de sels de diazonium, de couches organiques mixtes contrôlées en épaisseur et en composition. Autre. Université d'Angers, 2023. Français. NNT : 2023ANGE0075 . tel-04594148

HAL Id: tel-04594148

<https://theses.hal.science/tel-04594148v1>

Submitted on 30 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

DE
L'UNIVERSITÉ D'ANGERS

SOUS LE SCEAU DE
LA COMUE ANGERS – LE MANS

ECOLE DOCTORALE N  596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Chimie-physique

Par

Julien BILLON

Formation, par réduction de sels de diazonium, de couches organiques mixtes contrôlées en épaisseur et en composition

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 03/05/2023
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR 6200

Composition du Jury :

Rapporteurs

Christine Vautrin-UI

Professeur, Université d'Orléans

Mathieu Etienne

Directeur de recherche, CNRS, Université de Lorraine

Examinateur

Frédéric Kanoufi

Directeur de recherche, CNRS, Université Paris Cité

Directrice de thèse

Christelle Gautier

Chargée de recherche, CNRS, Université d'Angers

Co-directeur de thèse

Tony Breton

Professeur, Université d'Angers

Co-encadrant de thèse

Éric Levillain

Directeur de recherche, CNRS, Université d'Angers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Christine Vautrin-UI de l'université d'Orléans et le professeur Mathieu Etienne de l'université de Lorraine pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que le docteur Frédéric Kanoufi, directeur de recherche à l'université Paris-Cité, pour avoir accepté d'en être l'examineur.

Cette recherche n'aurait pu être menée sans l'environnement offert par le laboratoire MOLTECH-Anjou. J'adresse donc mes sincères remerciements à Philippe Blanchard, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Dans le même registre, j'aimerais remercier les personnes sans qui le laboratoire ne pourrait pas fonctionner si simplement : Benjamin Siegler pour son appui en RMN, Ingrid Freuze et Christian Brou pour leurs compétences en spectroscopie de masse, Morgane Girault pour sa gestion du petit matériel de laboratoire et notamment pour le mal qu'elle se donne pour accéder aux demandes des expérimentateurs, Stéphane Chesné pour son appui technique, Cécile Mezière pour l'intérêt qu'elle porte à la sécurité de tout le monde, et enfin Émilie Blanchard & Véronique Verkruysse pour leur investissement et leur pédagogie vis-à-vis des questions administratives.

Mes remerciements sont ensuite pour mes encadrants de thèse et en premier lieu pour Christelle Gautier qui m'a souvent aidé, poussé et même recadré parfois, toujours dans le but d'extraire le meilleur de ce que je pouvais donner. J'ai adoré expérimenter avec toi, de mon projet tutoré en octobre 2018 jusqu'aux derniers jours de cette thèse. Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as appris et pour ta détermination de ces derniers mois. Promis, un jour je saurai accorder un participe passé.

Merci également à Tony Breton pour m'avoir constamment poussé à réfléchir, à mieux m'exprimer et à mieux écrire. J'ai beaucoup apprécié nos discussions tout au long de ces années de thèse.

Et enfin merci à Éric Levillain d'avoir apporté, avec pédagogie, un regard différent et bénéfique sur ce projet. Tu m'as apporté un savoir complémentaire à ce que m'ont appris Tony et Christelle. Merci beaucoup pour tout ça et pour le reste.

Merci à Vincent Fernandez pour son regard bienvenu sur les résultats XPS présentés dans ce manuscrit et à Jonathan Hamon pour son appui technique lors des mesures. Merci également à Sylvie Dabos-Seignon pour les mesures AFM et globalement pour les discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir.

J'ai eu la chance de donner des cours et de mener des séances de TP et de TD durant ces trois dernières années, dans de très bonnes conditions malgré l'intervention d'un certain virus. Merci donc au département de chimie de l'université d'Angers et particulièrement à Maïténa Oçafrain et Sébastien Sourisseau de m'en avoir donné l'opportunité et surtout de m'avoir

Remerciements

accompagné. Merci également à Emmanuelle Cadeau et Nadège Blon pour leur appui durant les séances de TP.

Un grand merci à mes professeurs de physique-chimie du lycée d'avoir cru en moi au bon moment, mon parcours découle très probablement de vos encouragements à cet instant clé qu'est l'adolescence.

Je tiens également à remercier Olivier Alévêque et Marylène Dias pour leur aide bienvenue sur certains aspects de cette thèse. J'aimerais remercier toutes les personnes qui sont passées par l'équipe ces dernières années : Marius Cesbron, Laure Pichereau, Talia Bsaibess, Elie Bou Rahhal et plus généralement tous les habitants de l'open space.

Merci aux autres doctorants du laboratoire, en particulier Federica Solano, Yohan Cheret et Aline Makhouloutah. Merci aussi à Théo Travers, doctorant en physique (mais gars bien tout de même), pour sa combativité inspirante dans le travail, le sport ou l'amitié.

J'ai beaucoup appris lors de ces années de thèse, grâce notamment à Viacheslav "Slava" Shkirskiy qui a su animer comme un chef l'année Covid, d'un point de vue scientifique comme d'un point de vue humain, merci l'ami.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude envers mes amis et ma famille (belle-famille incluse !).

Merci à mes amis rencontrés en licence puis en master, merci pour les chouilles et pour la motivation à venir en cours et travailler. Je suis spécialement reconnaissant envers Anthony et la famille Codbreuil en général pour les quelques mois d'accueil qui ont permis d'aborder le début de ma thèse plus sereinement.

Ces années de thèse auraient été encore plus difficiles sans le soutien de ma famille. Merci à vous pour toute la force que vous me donnez au jour le jour, je suis très heureux et fier de vous avoir, je vous aime.

Les derniers mots seront pour la plus importante des découvertes que j'ai pu faire lors de ces dernières années. Laureline, tu es la meilleure décision que j'ai prise de ma vie, un peu trop mûrement réfléchi je te l'accorde. Merci pour ton soutien moral, pour la motivation et pour la belle vie que tu m'offres. Je ne peux imaginer mieux comme partenaire pour aborder notre prochaine aventure.

Sommaire

Introduction générale	9
Chapitre I : Étude bibliographique	13
I. Enjeux de la fonctionnalisation de surface par deux molécules distinctes	14
II. Monocouches auto-assemblées et surfaces multifonctionnelles	14
1. Structure et propriétés des monocouches	14
2. Immobilisation de plusieurs précurseurs	16
3. Stabilité des couches formées	17
III. Films organiques obtenus par réduction de sels d'aryldiazonium	18
1. Généralités	18
2. Génération in-situ des cations aryldiazonium	20
3. Différentes voies de fonctionnalisation	21
a. Electroréduction.....	21
b. Réduction non électro induite	22
IV. Problématique de l'épaisseur des couches	23
1. Relation épaisseur - propriétés	24
2. Méthodes de limitation de la croissance.....	25
a. Modification structurale des cations aryldiazonium	26
b. Limitation du greffage par utilisation d'un médiateur redox	29
V. Couches mixtes par réduction de cations aryldiazonium	30
1. Réduction simultanée de plusieurs précurseurs	31
a. Mélange conventionnel de sels de diazonium.....	31
b. Modification de la structure des diazoniums	33
2. Dépôts successifs de couches complètes	34
3. Méthode du « backfiling »	35
a. Structuration « physique » des surfaces	35
b. Structuration des couches par voie chimique.....	37
4. Post-fonctionnalisation	39
VI. Bilan	42
Chapitre II : Apport d'un espaceur pour l'obtention de monocouches à fonctionnalités ferrocène	43
I. Présentation de la méthodologie	44
II. Étude du cation dC₁₂Fc	45
1. Synthèse de la molécule cible	46

a. Voie de synthèse A.....	47
b. Voie de synthèse B.....	47
2. Etude du composé aC ₁₂ Fc en solution	49
a. Comportement électrochimique	49
b. Formation du diazonium	51
3. Electrogreffage du composé dC ₁₂ Fc	53
a. Électroréduction par voltampérométrie cyclique.....	53
b. Électroréduction à potentiel imposé.....	55
4. Réduction spontanée du diazonium dC ₁₂ Fc	57
a. Caractérisation électrochimique des dépôts	57
b. Caractérisation par scratching AFM.....	60
c. Caractérisation par XPS	61
d. Stabilité des couches formées.....	63
III. Investigation sur l'origine du contrôle de l'épaisseur	66
1. Réduction assistée par un réducteur chimique.....	66
2. Utilisation d'un espaceur court	68
a. Synthèse du dérivé aniline aC ₂ Fc	68
b. Étude voltampérométrique du composé aC ₂ Fc en solution.....	69
c. Electroréduction du diazonium dC ₂ Fc	70
d. Réduction spontanée du diazonium dC ₂ Fc.....	73
IV. Effet du substrat sur la formation des films : le carbone vitreux	76
1. Caractérisation électrochimique des dépôts.....	76
2. Stabilité des couches formées	80
V. Bilan.....	81
Chapitre III : Élaboration de couches diluées à fonctionnalités ferrocène.....	83
I. Introduction	84
II. Synthèse des diluants	85
1. Synthèse du diluant dC ₁₂	85
2. Synthèse du diluant dC ₁₂ Br	86
III. Caractérisation des diluants sous forme de sels isolés.....	87
1. Étude de l'électroréduction des diazoniums dC ₁₂ et dC ₁₂ Br.....	87
2. Etude des dépôts par spectroscopie d'impédance électrochimique	88
3. Suivi de la formation des dépôts par microbalance à cristal de quartz	89
IV. Génération in-situ des diazoniums & caractérisation électrochimique	92

1. Électroréduction des diazoniums dC ₁₂ et dC ₁₂ Br	92
2. Réduction spontanée de diazonium dC ₁₂ Br.....	96
V. Formation de couches C₁₂Fc diluées	97
1. Description de la méthodologie	97
2. Caractérisation électrochimique des dépôts.....	98
3. Caractérisation des dépôts par XPS	101
VI. Immobilisation de diazoniums dépourvus d'espaceur	102
1. Synthèse des diazoniums dC ₀ Fc et dC ₀ Br	102
2. Comportement électrochimique du <i>p</i> -ferrocènebenzène diazonium seul	103
a. Étude de la molécule aC ₀ Fc en solution	103
b. Diazotation et électrogreffage du diazonium dC ₀ Fc	104
c. Réduction spontanée du diazonium dC ₀ Fc	105
3. Co-réduction des cations dC ₀ Fc et dC ₀ Br.....	106
VII. Bilan.....	107
Chapitre IV : Immobilisation d'un composé réductible : le pérylène diimide.....	109
I. Introduction	110
II. Généralités sur le pérylène diimide	110
III. Design & synthèse du diazonium dC₁₂PDI	112
IV. Propriétés physico-chimiques de la molécule aC₁₂PDI en solution	115
1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible	115
2. Comportement électrochimique du composé aC ₁₂ PDI en solution	116
3. Caractérisation spectroélectrochimique du composé aC ₁₂ PDI en solution	117
V. Élaboration de couches C₁₂PDI.....	119
1. Suivi cinétique de la diazotation	120
2. Réduction spontanée du diazonium dC ₁₂ PDI	120
3. Electroréduction par voltampérométrie cyclique du diazonium dC ₁₂ PDI	122
a. Étude de la réduction du diazonium dC ₁₂ PDI dans la gamme +0,5 à -0,3 V.....	123
b. Étude de la réduction du diazonium dC ₁₂ PDI dans la gamme +0,5 à -0,6 V	125
i. Caractérisation électrochimique des dépôts	125
ii. Investigations sur le mécanisme de greffage.....	126
c. Étude de la réduction du diazonium dC ₁₂ PDI dans la gamme +0,5 à -1,05 V.....	129
i. Caractérisation électrochimique des dépôts	129
ii. Évolution de la concentration de surface en fonction de la gamme de potentiel de greffage.....	132

iii. Suivi gravimétrique du greffage	132
4. Électroréduction par chronoampérométrie du diazonium dC ₁₂ PDI	134
VI. Établissement d'un modèle phénoménologique	137
VII. Bilan.....	140
Chapitre V : Élaboration de couches diluées à fonctionnalités pérylène diimide	143
I. Introduction	144
II. Élaboration de monocouches mixtes	145
1. Électroréduction par voltampérométrie cyclique des diazoniums dC ₁₂ PDI et dC ₁₂ Br ..	145
2. Électroréduction par chronoampérométrie des diazoniums dC ₁₂ PDI et dC ₁₂ Br.....	148
a. Caractérisation électrochimique des couches	148
b. Caractérisation des couches par XPS	150
i. Caractérisation d'une couche à fonctionnalité PDI	150
ii. Caractérisation des couches mixtes	152
c. Caractérisation des couches par spectroélectrochimie	154
d. Étude de l'effet du substrat : immobilisation sur or.....	155
III. Élaboration de multicouches mixtes	157
1. Électroréduction par voltampérométrie cyclique	157
2. Électroréduction par chronoampérométrie	159
a. Caractérisation électrochimique des dépôts	159
b. Caractérisation spectroélectrochimique	160
c. Dépôt de multicouches mixtes sur or	162
IV. Bilan.....	163
Conclusion générale	165
Chapitre VI : Matériels & Méthodes.....	169
I. Protocoles de synthèse et caractérisation des composés	170
1. Synthèse des molécules	170
a. N-aminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (aC₁₂Fc)	170
b. N-aminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,2-diaminoethane (aC₂Fc)	172
c. 4-ferrocénylaniline (aC₀Fc)	173
d. 4-(dodecylcarbamoyle)benzenediazonium (dC₁₂)	174
e. 4-((12-bromododecyl)carbamoyle)benzenediazonium (dC₁₂Br).....	176
f. N-((N'-1-hexylheptylamine)-3,4,9,10-pérylène diimide)-N''-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (aC₁₂PDI)	178

2. Techniques de caractérisation	180
a. Spectroscopie UV-visible	180
b. Résonance magnétique nucléaire	180
c. Spectrométrie de masse	180
II. Élaboration et caractérisation des surfaces fonctionnelles.....	180
1. Matériel utilisé et élaboration des couches organiques	180
2. Techniques de caractérisation des couches.....	181
a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	181
b. Microscopie à force atomique (AFM)	182
c. Spectroélectrochimie d'absorption UV-visible (SEC).....	183
d. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	185
e. Microbalance à cristal de quartz (QCM).....	186
3. Script d'intégration Python	187
Références bibliographiques	189

ACP	A nalyse en C omposantes P incipales
AFM	A tomic F orce M icroscopy
ATR-SEIRAS	A ttenuated T otal R eflectance – S urface E nhanced I nfrared A bsorption S pectroscopy
DFT	D ensity F unctional T heory
DPPH	2,2- d iphényl 1- p ycrilhydrazyle
Fmoc	F luorényl m éthoxy c arboxyle
HOPG	H ighly O riented P yrolytic G raphite
IR-ATR	I nfrared - A ttenuated T otal R eflection
IRRAS	I nfra R ed R eflection A bsorption S pectroscopy
ITO	I ndium T in O xide
PDMS	P oly d iméthyl s iloxane
PEG	P olyéthylène G lycole
PPF	P yrolyzed P hotoresist F ilm
SERS	S urface E nhanced R aman S pectroscopy
STM	S canning T unneling M icroscopy
TIPS	T riisopropylsilyle
XPS	X -ray P hotoelectron S pectroscopy

Introduction générale

Ce manuscrit porte sur la modification des propriétés de surfaces conductrices grâce à l'immobilisation de molécules organiques. En fonction des molécules immobilisées, les matériaux ainsi modifiés peuvent être utilisés pour de nombreuses applications dans des domaines tels que les capteurs, la catalyse hétérogène, le stockage d'énergie, la protection contre la corrosion... Les phénomènes majeurs régissant ces applications se situent alors à l'interface entre l'électrode modifiée et la solution. Pouvoir structurer finement cette interface pour modifier avec précision sa composition est donc nécessaire à l'optimisation des matériaux selon les objectifs visés.

Dans cette optique, la fonctionnalisation de substrats par des monocouches auto-assemblées (SAMs) a largement fait ses preuves. Cette méthode repose sur la chimisorption de molécules linéaires par interactions, le plus souvent, entre un dérivé soufré en solution et un métal immergé. Les molécules adsorbées forment des monocouches denses et organisées grâce à l'établissement d'interactions de Van Der Waals entre les chaînes aliphatiques. Le contrôle de la composition de monocouches auto-assemblées bifonctionnelles peut être assuré par différents biais, dépendants du binaire utilisé pour former la couche mixte (modification de l'ordre d'immobilisation des réactifs, modification de la longueur de chaîne ou de la concentration de l'une des deux espèces...). La modulation de ces paramètres permet dans la majorité des cas d'atteindre les compositions attendues. Cette méthode souffre cependant d'un défaut majeur pour sa transposition vers le domaine applicatif : les molécules n'étant liées que par chimisorption, les couches formées sont peu stables.

Pour viser une meilleure stabilité des dépôts, il est donc préférable de se tourner vers une autre méthode, permettant l'établissement d'un lien covalent molécule-substrat. La réduction de cations aryldiazonium remplit ce critère. Ce procédé mène à la formation d'un radical capable de réagir avec la surface d'un matériau conducteur ou non pour former une liaison carbone-surface. En revanche, à l'inverse des SAMs, la croissance ne s'interrompt pas à la monocouche et mène à des multicouches polyphényle désorganisées et d'épaisseurs variables. Par ailleurs, lors de la co-réduction simultanée de deux sels différents, il est souvent difficile de contrôler avec précision les proportions des deux espèces au sein des couches car elles sont majoritairement dictées par les potentiels de réduction des deux cations mis en jeu. Dans le cas de potentiels de réduction trop différents, varier la concentration de ces cations dans le mélange de départ se révèle insuffisant pour moduler efficacement la composition des surfaces modifiées. Différentes techniques visant à limiter la croissance des couches organiques d'une part ou à améliorer le contrôle de la composition de couches bifonctionnelles d'autre part, ont été développées. Même si aucune d'entre elles n'a permis d'apporter simultanément une solution aux deux limitations précitées, celles qui reposent sur la modification du design des diazoniums ont permis soit de limiter l'épaisseur des couches (par

encombrement stérique des positions attaquables par les radicaux), soit de contrôler les proportions de motifs organiques immobilisés (par limitation des effets électroniques entre le groupement fonctionnel et le groupement aryldiazonium).

Les travaux réalisés lors de cette thèse avaient pour objectif d'agir sur la structure des cations diazonium à co-réduire pour viser l'obtention de couches mixtes contrôlées à la fois en épaisseur et en composition. Le travail d'ingénierie moléculaire entrepris a concerné l'introduction d'un espaceur aliphatique linéaire entre groupement fonctionnel et groupement aryldiazonium (Figure 1).

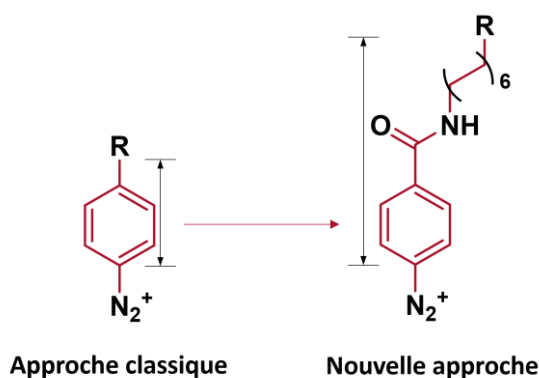


Figure 1. Schéma représentant les changements apportés dans la structure classique des cations aryldiazonium.

Le bénéfice escompté repose sur les deux hypothèses suivantes :

- La réduction des diazoniums est permise tant que l'épaisseur du dépôt isolant est assez fine pour permettre un transfert électronique de l'électrode aux espèces en solution. L'utilisation d'une molécule possédant une chaîne aliphatique assez longue pour bloquer le transfert électronique une fois la première couche formée serait donc efficace pour stopper la croissance à une monocouche.
- La différence de cinétique de greffage entre deux diazoniums est dépendante de leurs potentiels de réduction respectifs. L'utilisation d'un espaceur permettrait donc de limiter l'effet électronique des groupements fonctionnels sur les fonctions aryldiazonium et donc d'homogénéiser la valeur des potentiels de réduction. La composition des couches serait alors principalement dépendante de la composition des solutions.

Ce mémoire débute par une partie bibliographique composée d'une discussion centrée sur les avantages et inconvénients des monocouches auto-assemblées puis surtout de ceux inhérents à la réduction de sels d'aryldiazonium dans le contexte de la formation de couches contrôlées (en épaisseur ou en composition).

Le second chapitre résume les premiers résultats obtenus concernant le contrôle de l'épaisseur de couches formées (sur or puis sur carbone) à partir d'un sel de diazonium dérivé du ferrocène comportant un espaceur composé de douze méthylènes.

Le troisième chapitre est dédié à la formation de couches mixtes obtenues par co-réduction du dérivé ferrocène précédemment étudié avec un second cation aryldiazonium non fonctionnel.

Dans le quatrième chapitre, un diazonium dérivé du perylène diimide (PDI) donnant accès à des films dont l'épaisseur est modulable a été étudié.

Enfin, lors du dernier chapitre, le dérivé PDI a été co-réduit avec un diluant pour conduire à l'élaboration de films dilués. L'étude des mono- et multicouches mixtes ainsi obtenues a permis de lier structure et propriétés des couches.

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Enjeux de la fonctionnalisation de surface par deux molécules distinctes

L'engouement croissant pour les nanomatériaux au fil des années provient certainement du rôle prépondérant qu'ils jouent dans la construction de dispositifs performants dans des domaines porteurs tels que le photovoltaïque,¹ la détection² ou la catalyse.³ Ces nanomatériaux peuvent être obtenus sous forme de surfaces modifiées par fonctionnalisation via l'immobilisation de molécules actives. Ces surfaces décorées d'édifices moléculaires peuvent dans certains cas être multifonctionnelles. La stratégie la plus intuitive pour obtenir ce type de matériaux consiste à immobiliser des molécules sophistiquées portant plusieurs groupements ayant chacun des propriétés spécifiques. Cependant, cette approche peut souffrir d'un important travail de synthèse. Ainsi, contrôler la multi-fonctionnalisation avec plusieurs molécules simples est pertinent puisque les unités fonctionnelles sont introduites à partir de molécules indépendantes et de facto plus faciles à synthétiser.

La fonctionnalisation d'une surface à partir de molécules différentes présente également un autre avantage lié à la flexibilité de cette approche. En effet, avec cette stratégie, si elle est maîtrisée, de multiples situations peuvent alors être envisagées, allant de la dilution des espèces actives pour améliorer leur réactivité, à l'exploitation du caractère coopératif de propriétés complémentaires portées par des espèces voisines. De plus, lorsque les fonctionnalités sont portées par une seule entité moléculaire, il est impossible de moduler leurs proportions, ce qui est incompatible avec un contrôle fin de la concentration en surface de chacune de ces entités.

La maîtrise des proportions de chaque molécule joue un rôle majeur dans le développement de systèmes multifonctionnels performants. L'enjeu réside donc dans le choix d'une méthode d'immobilisation des composants offrant le maximum de contrôle. En ce sens, la technique des monocouches auto-assemblées (SAM : Self Assembled Monolayer) est une méthode qui donne accès à des monocouches de composition contrôlable, obtenus spontanément dans des conditions douces.

II. Monocouches auto-assemblées et surfaces multifonctionnelles

Découverte en 1983 par Nuzzo et Allara,⁴ la méthode des SAMs a été largement reprise, améliorée et décrite à travers la littérature. Ce paragraphe se limite, après une brève présentation du mécanisme, à mettre en lumière les problématiques liées à l'introduction de deux fonctionnalités différentes et des aspects liés à la stabilité des édifices formés.

1. Structure et propriétés des monocouches

Le terme « monocouche auto-assemblée » englobe principalement les voies de fonctionnalisation de surface basées sur l'adsorption de molécules linéaires composées d'une fonction permettant la chimisorption, d'un espaceur et éventuellement d'un groupement

terminal d'intérêt. Cette chimisorption peut être assurée par des fonctions carboxylates,⁵ phosphonates,⁶ ou silanes⁷ mais la majorité des travaux du domaine sont focalisés sur l'utilisation d'organosulfures ; leur stabilité chimique permettant d'incorporer un large panel de groupements fonctionnels sur les structures à immobiliser. Ces précurseurs soufrés permettent de fonctionnaliser efficacement la surface de différents métaux sous leur forme réduite tels que l'argent,⁸ le cuivre,⁹ le palladium,¹⁰ le platine¹¹ ou l'or.¹² Ce dernier a le mérite d'être facile à obtenir, il est également stable en conditions atmosphériques et inerte vis-à-vis de la majorité des réactifs, ce qui en fait un substrat de surcroît biocompatible.¹³ L'or a majoritairement été utilisé sous sa phase cristalline (111) en raison de sa simplicité de mise en forme, de sa fiabilité, de son coût raisonnable et de la stabilité des SAMs obtenues. Dans ce paragraphe, seuls les résultats obtenus à partir du duo organosulfure – or seront discutés.

Les précurseurs soufrés s'adsorbent sur surfaces d'or selon un mécanisme multi-étape (Figure I. 1) : (1) physisorption des précurseurs, (2) chimisorption des molécules parallèles au substrat, (3) nucléation et redressement des molécules, (4) obtention d'une couche complète lorsque le recouvrement de la surface est total.¹² L'adsorption S-Au est spécifique et ne permet donc pas la formation de multicouches.

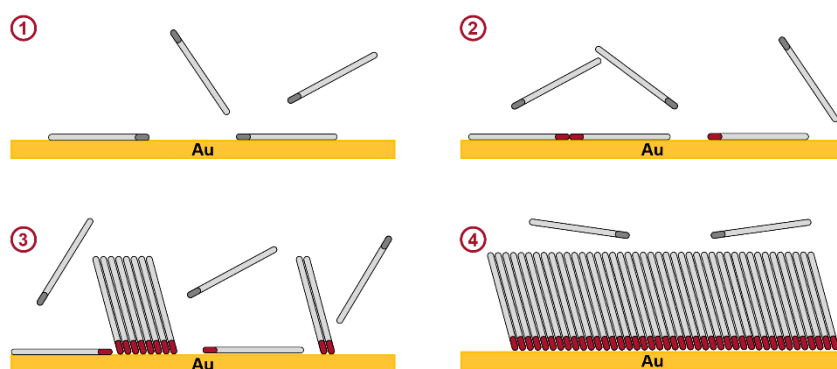


Figure I. 1. Schéma descriptif des différentes étapes de l'auto-assemblage d'alcanethiols sur surface d'or (111). Adapté de la référence 12.

L'étape de chimisorption implique une rupture de la liaison S-H au profit d'une liaison S-Au. Des ions H⁺ sont ainsi libérés puis réduits par la surface.¹⁴ Des analyses par TOF-DRS (Time Of Flight – Direct Recoil Spectrometry) ont permis de quantifier la quantité d'hydrogène dégagée et ainsi confirmer cette proposition de mécanisme.¹⁵ Par ailleurs, le suivi du dépôt par microbalance à cristal de quartz a montré que la cinétique d'adsorption d'alcanethiols sur surface d'or suivait une isotherme de Langmuir.¹⁶

Les interactions de Van Der Waals entre les chaînes aliphatiques sont responsables de l'auto-assemblage sur la surface. Une chaîne trop courte ($n < 8$ carbones) ne permet pas d'organiser les molécules sur la surface. En revanche, pour n compris entre 16 et 21 carbones, les SAMs adoptent une structure semi-cristalline.^{17,18}

Dans le cas de SAMs électroactives, la distance séparant l'électrode du groupement redox, situé classiquement en bout de chaîne, influence grandement le transfert électronique. Il est démontré que des SAMs d'alcanethiols possédant une chaîne de longueur supérieure à 18 carbones ne peuvent pas être 100 % électroactives.¹⁹

La compacité élevée des SAMs engendre une plus faible disponibilité des groupements fonctionnels notamment vis-à-vis de l'approche d'autres espèces, que celles-ci soient l'électrolyte lors d'une analyse électrochimique ou bien des espèces réactives lors de cycles (électro)catalytiques. Dans l'optique d'augmenter cette disponibilité, l'immobilisation de plusieurs molécules différentes s'est révélée être une solution pour diminuer l'encombrement stérique autour des groupements fonctionnels. Cette stratégie peut également être employée pour ajouter des propriétés aux matériaux par l'immobilisation de plusieurs molécules présentant des fonctionnalités différentes.

2. Immobilisation de plusieurs précurseurs

Les contraintes stériques engendrées par la compacité des SAMs peuvent être levées par dilution des motifs organiques d'intérêt sur la surface. On utilise pour cela un deuxième précurseur organosoufré plus court et ne portant pas de fonction, dont le rôle est d'occuper des zones du substrat à la place de la molécule d'intérêt (Figure I. 2).

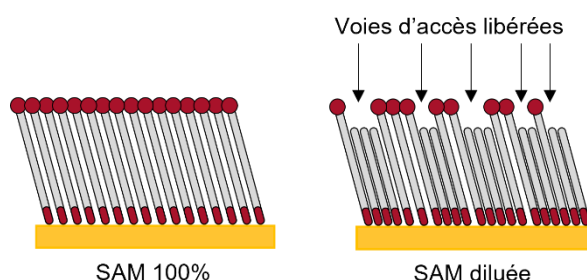


Figure I. 2. Schéma de principe d'une SAM fonctionnelle composée d'un seul type de molécule (gauche) ou de cette même molécule diluée par un alcanethiol aliphatique (droite).

La voie la plus simple pour obtenir des SAMs mixtes est d'immobiliser, dans un même temps, deux précurseurs différents. La constante d'adsorption des molécules est à la fois dépendante de la longueur de la chaîne alkyle et du groupement fonctionnel en bout de chaîne (nature chimique et encombrement stérique). Cette dépendance implique que, dans la majorité des cas, le rapport des concentrations de surface de chaque entité immobilisée n'est pas l'image du rapport des concentrations des organosulfures en solution. Cependant, la composition de couche visée peut généralement être obtenue en jouant sur les concentrations en solution.²⁰ Dans les cas où les constantes d'adsorption des deux molécules à immobiliser sont trop différentes, il est possible d'exploiter la nature labile de la liaison S-Au pour construire en deux temps des couches mixtes. La première étape consiste à couvrir entièrement la surface par une première SAM, puis à immerger cette SAM dans une solution d'un autre précurseur. Le

déplacement des équilibres de chimisorption conduit la molécule immobilisée à être désorbée puis remplacée par la seconde. Cette fois, on ne module pas la composition des couches en modifiant le ratio les concentrations des solutions mais par variation du temps d'immersion dans la seconde solution.²¹

Cependant, ce protocole ne permet pas toujours de pallier les différences de constantes d'adsorption. Il peut être nécessaire de recourir à l'utilisation de dialkylsulfures R_1-S-R_2 ou dialkyldisulfures $R_1-S-S-R_2$ permettant d'immobiliser dans tous les cas R_1 et R_2 dans un rapport 1:1.²² Ce type d'immobilisation est un moyen pour forcer l'adsorption défavorisée d'un précurseur thiol mais elle manque de flexibilité notamment car les proportions obtenues sur surface sont invariables.

De nombreux types de matériaux fonctionnels ont pu être élaborés via ces méthodes, notamment dans les domaines de l'électronique organique (Light Emitting Diode - LED, transistors, mémoire, etc),²³ du photovoltaïque organique,²⁴ ou de la détection en milieu biologique.²⁵ Cependant, la faible stabilité des SAMs a freiné leur déploiement à grande échelle et leur utilisation dans le développement de dispositifs applicatifs.

3. Stabilité des couches formées

Les SAMs de composés organosoufrés RS-Au sont connues pour se dégrader spontanément en formant le dialkyldisulfure correspondant RS-SR. Les composés sont donc désorbés de la surface d'or et la SAM est perdue.²⁶

Dans l'optique de défavoriser cette désorption, tirer parti des interactions intermoléculaires internes au dépôt est une solution envisageable. En augmentant notamment la longueur de la chaîne aliphatique des organosulfures, les interactions intermoléculaires de Van Der Waals sont renforcées. On observe ainsi une augmentation de la température de désorption des SAMs cohérente avec l'augmentation de la taille de la chaîne.²⁷ Ceci a également un effet sur la stabilité chimique, augmenter la taille de la chaîne au-dessus de 14 carbones permet de diminuer drastiquement la vitesse de photooxydation.^{28,29}

Agir directement sur la force de la liaison molécule-substrat est également un excellent moyen d'augmenter la stabilité des SAMs. Pour cela, il est possible de modifier le type de substrat. Les SAMs sont en effet connues pour être plus stables sur des substrats d'or polycristallins présentant des défauts comme le sont les dépôts d'or préparés par « sputtering » ou « physical vapor deposition ». La topologie de ces surfaces implique une accessibilité aux sites d'adsorptions plus faible. Ceux-ci sont donc moins coordonnés et localement plus pauvres en électrons. Les liaisons sont donc plus polarisées en direction de l'or, ce qui implique une force de liaison plus élevée que sur un substrat davantage coordonné.³⁰

Augmenter le nombre de liaisons molécule-substrat est également une bonne stratégie pour augmenter la stabilité des dépôts, notamment en utilisant des organosulfures multidentates.³¹ Les molécules utilisant des fonctions d'accroches bidentates formées d'un phényle sur lequel deux fonctions thiol sont présentes en ortho l'une de l'autre mènent à des SAMs présentant une stabilité thermique bien plus élevée que leurs analogues obtenus à partir de thiols classiques.^{32,33}

La force de la liaison peut également être fortement améliorée par un changement de la fonction responsable de l'immobilisation. Le changement de la liaison S-Au pour une liaison C-Au a été privilégié par C.M. Crudden et coll. en remplaçant la fonction thiol par un carbène hautement réactif capable de se lier à la surface de manière irréversible.³⁴ De même, la stabilité de couches obtenues à partir de sels d'aryldiazonium a été comparée à celle de SAMs. La stabilité thermique, mécanique et électrochimique s'est révélée bien plus faible dans le cas des SAMs.³⁵⁻³⁷ L'énergie de la liaison carbone-substrat étant plus élevée sur la majorité des substrats (e.g. $E_{\text{liaison}} > 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que la liaison S-Au présente dans les SAMs,³⁸ l'excellente durabilité des couches construites par réduction de sel d'aryldiazonium a orienté de nombreux travaux vers cette technique.

III. Films organiques obtenus par réduction de sels d'aryldiazonium

Dix ans après la découverte des monocouches auto-assemblées, J. Pinson et coll. ont rapporté la première utilisation de sels d'aryldiazonium pour fonctionnaliser une électrode de carbone vitreux par des groupements nitrophenyles.³⁹ La stabilité du dépôt (> 6 mois) s'est montrée bien plus élevée que celle d'une SAM du fait de la nature covalente du lien molécule-électrode. Outre le carbone, de nombreux matériaux conducteurs ont ensuite été fonctionnalisés par ce biais : acier,⁴⁰ nickel,⁴¹ cuivre,⁴² or,⁴³ etc. Ce paragraphe présente brièvement le mécanisme de greffage, la structure des couches formées et les différents protocoles connus.

1. Généralités

La réduction de cations aryldiazonium permet de générer une espèce aryle radicalaire réactive capable de s'immobiliser sur une surface par formation d'une liaison (Figure I. 3).

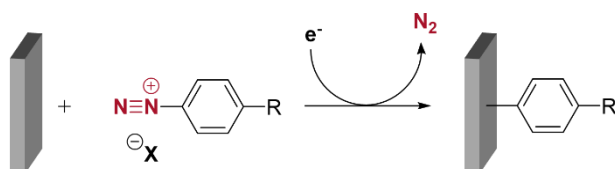


Figure I. 3. Réduction sur surface d'un sel d'aryldiazonium.

Les couches obtenues sont le résultat d'une croissance dendritique induite par la réaction des radicaux aryle sur les positions disponibles des phényles précédemment immobilisés. Les

couches sont donc classiquement qualifiées de « films polyphényles ». Cependant, la majorité des caractérisations chimiques a mis en évidence la présence d'atomes d'azote sous forme de ponts azoïques (Figure I. 4). Plusieurs mécanismes secondaires ont été proposés pour expliquer la présence de ces fonctions azotées, sans toutefois qu'un modèle ne s'impose largement.⁴⁴

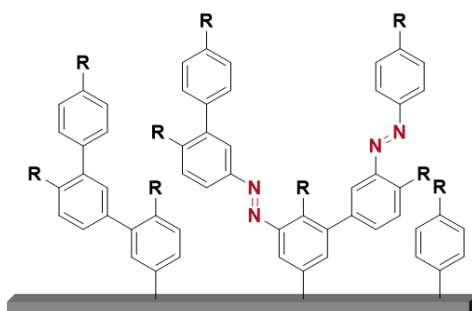


Figure I. 4. Structure type d'une couche élaborée à partir d'un diazonium substitué en position para.

Sur or, des analyses par spectroscopie Raman ont permis de mettre en lumière le caractère covalent de la liaison responsable de l'immobilisation, résultat confirmé par des calculs DFT (Density Functional Theory).⁴⁵ La RMN du solide ¹³C combinée à un marquage isotopique du carbone en position ipso du groupement diazonium a permis de confirmer cette observation (Figure I. 5). Ce marquage permet de discriminer deux pics attribuables respectivement aux carbones impliqués dans des liaisons polarisées Au-C de la première couche (165 ppm) et à ceux impliqués dans les liaisons C-C de la multicouche (148 ppm).⁴⁶

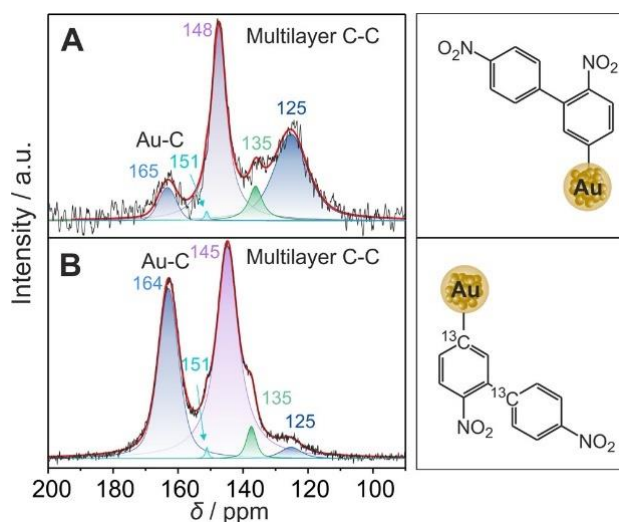


Figure I. 5. A. Spectres CP/MASsNMR ¹³C (cross-polarization/magic angle spinning solid-state nmr) de nanoparticules d'or fonctionnalisées par réduction de 4-nitrobenzène diazonium classique. B. Analyse équivalente sur des particules fonctionnalisées par du 4-nitrobenzène diazonium marqué ¹³C. Figure extraite de la référence ⁴⁶.

Des analyses par TOF-SIMS (Time-Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) ont ensuite permis de valider le lien Au-C grâce à la détection de fragments $Au_2-^{13}CC_5H_4NO_2^-$.

Sur surface de carbone, la réaction des radicaux aryles avec la matrice de carbone sp^2 composant le substrat implique la formation d'une quatrième liaison autour de ces derniers et fatalement, un changement de l'hybridation en carbone sp^3 . La quantité de défauts dans la matrice de carbones sp^2 est mesurable grâce à des analyses par spectroscopie Raman.⁴⁷⁻⁵⁰ D'autres analyses complémentaires par STM (Scanning Tunneling Microscopy) ont montré que cette matrice était parfaitement restaurée après retrait des motifs organiques greffés.⁵¹

La signature UV-visible acquise sur une surface de carbone modifiée par réduction d'un cation diazonium est caractérisée par une bande large située entre 300 et 600 nm. L'étalement de cette bande vers les basses énergies est cohérent avec la construction d'une multicouche de polyphényles fortement conjugués.⁵²⁻⁵⁵ Cette même bande se révèle être plus fine lorsque la fonctionnalisation se fait sur or. Le film organique présente donc une conjugaison plus forte avec la surface dans le cas d'un dépôt sur carbone plutôt que dans le cas d'un dépôt sur surface d'or.⁴³

La croissance dendritique rapide engendrée par la réactivité élevée des radicaux résulte en une structure dépourvue d'une quelconque organisation quelle que soit la direction.⁵⁶ L'immobilisation d'une sonde redox ne peut donc résulter qu'en des surfaces présentant un transfert électronique hétérogène. À l'image d'une SAM désorganisée, des pics présentant des largeurs à mi-hauteur supérieures aux valeurs prévues pour un système Nernstien idéal (> 90 mV) sont souvent observés.^{57,58}

2. Génération in-situ des cations aryldiazonium

Les conditions nécessaires à la synthèse des cations diazonium sont généralement très oxydantes et potentiellement destructrices pour les autres fonctions chimiques présentes sur les précurseurs. De plus, la stabilité de ces sels peut être fortement compromise par la possibilité de réaction de la fonction diazonium avec d'autres sites réactifs de la molécule. Enfin, le catalogue des sels de diazonium disponibles dans le commerce est très limité. L'ensemble de ces facteurs implique une utilisation rare de sels complexes isolés.

Le début des années 2000 a vu émerger une solution à ce problème grâce au développement, notamment par l'équipe de D. Bélanger, du greffage par réduction de sels d'aryldiazonium générés in-situ à partir du dérivé aniline sous l'action de l'ion nitrosonium (Figure I. 6).⁵⁹

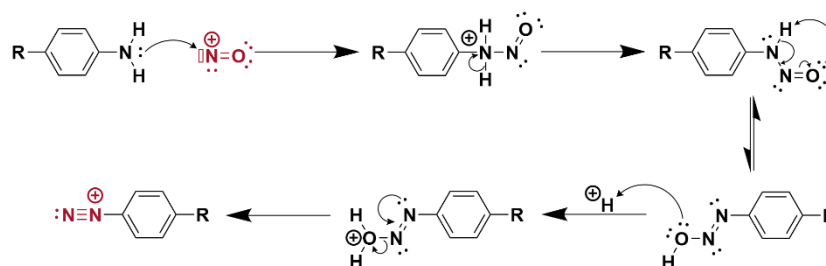


Figure I. 6. Mécanisme de la réaction de diazotation d'un dérivé aniline.

NO^+ peut être généré via l'utilisation d'une source indirecte telle que NaNO_2 ⁶⁰ en milieu acide ou de dérivés organiques de nitrite R-ONO (isopentyl⁶¹ ou tert-butyl⁶²). NOBF_4 a également été utilisé pour la génération in-situ de cations diazonium puis délaissé par la communauté scientifique en raison de sa trop grande instabilité face aux conditions atmosphériques.⁶³ Des études RMN ont montré que la réaction de diazotation pouvait être complète en une dizaine de minutes.⁶⁴ Qu'elle soit effectuée in-situ ou réalisée en amont pour conduire au diazonium isolé, cette étape de diazotation est ensuite suivie de la réduction du cation obtenu.

3. Différentes voies de fonctionnalisation

a. Electroréduction

Lorsque l'on procède à la réduction du sel d'aryldiazonium par électrochimie, la surface à fonctionnaliser est immergée dans une solution électrolytique et utilisée comme une cathode. Les voltampérogrammes cycliques obtenus lors de la réduction du cation diazonium sont caractérisés par une ou deux vagues irréversibles au premier cycle. Dans la plupart des cas, une forte diminution du courant de réduction est visible sur les cycles suivants, jusqu'à passivation de l'électrode (Figure I. 7).⁶⁵

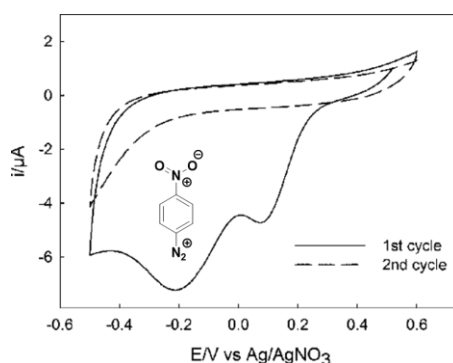


Figure I. 7. Voltampérogramme cyclique enregistré lors de l'électroréduction du 4-nitrobenzène diazonium dans l'acétonitrile sur carbone vitreux. Adapté de la référence 66.

La présence de la première vague dépend directement de l'état de surface du matériau d'électrode, celle-ci n'étant présente que sur des surfaces très propres laissant apparaître des domaines capables de catalyser la réduction des aryldiazoniums.⁶⁷ Le potentiel observé pour la réduction varie en fonction du matériau d'électrode et également de sa structure cristalline.⁶⁸

Le potentiel de réduction d'un cation aryldiazonium est dépendant des substituants portés par le cycle aromatique,⁶⁹ et en particulier de leur constante de Hammett σ (Tableau I. 1). Un groupement donneur rend plus négatif le potentiel de réduction, à l'inverse un groupement accepteur fait remonter cette valeur. La cinétique de dépôt (donnée en $\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) est inversement proportionnelle à la valeur de ce potentiel, cette dernière est extrêmement rapide, quelques secondes suffisent pour déposer l'équivalent d'une monocouche.⁷⁰

Tableau I. 1. Valeurs des potentiels de réduction et vitesses de dépôt de la première couche de différents cations diazonium à $E = E_{\text{red}}$ et $E = E_{\text{red}} - 300 \text{ mV}$. σ_{para} donne la valeur des constantes de Hammett des différents substituants portés en para de la fonction diazonium. Adapté de la référence 70.

	DdtBu	DNMe ₂	DOMe	DH	DCF ₃	DNO ₂
E_{red} (V/(Ag/AgCl))	-0.45	-0.33	-0.16	-0.10	0.01	0.22
σ_{para}	-0.10	-0.83	-0.27	0.00	0.54	0.78
$v(E_{\text{red}})$ ($\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.09	0.28	0.40	0.70	1.23	1.69
$v(E_{\text{red}} - 0.3 \text{ V})$ ($\text{nmol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.16	0.58	0.80	8	1.79	2.5

L'évolution du courant entre le 1^{er} et 2^{ème} cycle est fonction de cette cinétique et de la force électromotrice de réduction. La passivation est d'autant plus rapide que les potentiels utilisés sont réducteurs par rapport au potentiel de réduction du cation diazonium.⁷¹

Il est impossible de prévoir avec précision la quantité d'espèces immobilisées sur la surface en fonction de la charge échangée pendant le greffage car le rendement de greffage (rapport de la quantité de radicaux greffés sur la quantité produite) dépend d'un grand nombre de facteurs (concentration du diazonium, stabilité du radical produit, nature du solvant, nature de l'électrode...). En revanche, il est possible d'estimer ce rendement faradique d'immobilisation (typiquement compris entre 10 et 99%)⁷² par microbalance à cristal de quartz,⁶⁶ spectroscopie d'impédance électrochimique,⁷³ ou spectroélectrochimie.⁴³

b. Réduction non électro induite

Le caractère réducteur intrinsèque de l'électrode de travail peut également autoriser la réduction des cations diazonium et donc entraîner la formation spontanée d'un dépôt sur la surface. Ce phénomène a été observé pour des surfaces métalliques de zinc, de cuivre,⁷⁴ de fer⁷⁵ ou d'or⁷⁶ mais aussi pour des surfaces de carbone vitreux.⁷⁷ Ce processus ne nécessite pas d'apport externe d'électrons, il est donc idéal dans le cadre de la fonctionnalisation de nano-objets : nanoparticules,^{78,79} graphène⁴⁸ ou nanotubes de carbone.^{80,81}

S. Palacin et coll. ont étudié expérimentalement le mécanisme du greffage spontané sur or et nickel.⁴¹ Un complément expérimental et théorique a été apporté par J. Pinson et coll.,⁸² ces études permettant d'envisager trois voies réactionnelles : (1) une dédiazotation hétérolytique menant à la génération d'un cation aryle Ar^+ présentant une lacune électronique, (2) une

dédiazotation homolytique menant à la génération d'un radical Ar•, (3) un couplage diazoïque direct du groupement N₂⁺ avec la surface menant à la formation d'un pont azo (Figure I. 8).

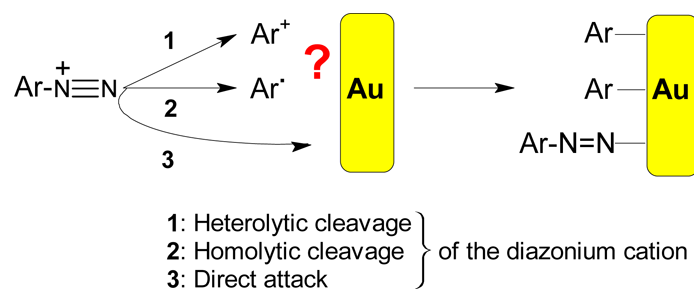


Figure I. 8. Schéma représentant les trois voies de greffage possibles durant le greffage spontané. Schéma extrait de la référence ⁸².

Des mesures IR-ATR (InfraRed – Attenuated Total Reflectance) ont permis de démontrer que le mécanisme de dédiazotation spontanée sur or est principalement hétérolytique, donc basé sur l'intervention du cation aryle. Des analyses par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont complété ces résultats en montrant que les motifs greffés à la suite d'un couplage diazoïque ne représentaient qu'une faible proportion des entités immobilisées.

Ces voies de greffage impliquent une perte d'électrons du matériau. Au contraire du greffage électro induit, la charge ne peut pas être compensée par la contre électrode. On observe ainsi un appauvrissement électronique du matériau et donc une baisse de son pouvoir réducteur, suivie d'une compensation de charge, probablement assurée par une lente oxydation d'espèces en solution. Ces phénomènes ont été suivis par A. Downard et coll. via une mesure du potentiel à circuit ouvert durant le greffage spontané. ⁸³

Dans le cas de matériaux trop pauvres en électrons, et donc limitant l'efficacité du greffage, un agent chimique peut être utilisé comme source auxiliaire d'électrons, notamment l'acide ascorbique, ⁸⁴ l'éthanol, ⁸⁵ la poudre de fer ⁸⁶, les iodures ⁸⁷ ou l'acide hypophosphoreux. ⁸⁸ De même, la réduction peut être assistée par les ultrasons, ⁸⁹ l'illumination dans le bleu, ⁹⁰ les plasmons de surface ou « hot electrons » de nanoparticules ⁹¹ ou encore un changement du pH. ⁹²

Dans la majorité des cas, quelle que soit la méthode utilisée pour réduire les sels d'aryldiazonium, la forte réactivité des intermédiaires formés engendre des couches d'épaisseurs difficilement contrôlables via la modulation des paramètres expérimentaux (température, concentration, temps de réduction, potentiel d'électroréduction)

IV. Problématique de l'épaisseur des couches

La forte réactivité des radicaux aryles formés lors de la réduction des sels d'aryldiazonium engendre des couches d'épaisseurs difficilement contrôlables via la modulation des paramètres expérimentaux (température, concentration, temps de greffage, potentiel

d'électroréduction). La croissance incontrôlée des couches formées peut être un frein à leur utilisation dans des cas où la structure du film doit être finement maîtrisée. En effet, en fonction des visées applicatives, il peut être nécessaire d'avoir une couche la plus épaisse possible ou bien, au contraire, d'obtenir un dépôt fin de type monocouche.

1. Relation épaisseur - propriétés

De nombreuses applications nécessitent un dépôt organique très épais. Il a été possible par exemple, par réduction de cations diazonium, de réduire la rugosité de surfaces conductrices en comblant leurs défauts. Ceci a permis notamment d'améliorer le contact entre les différents composants de batteries au lithium.⁹³ Cependant cet aspect est à envisager au cas par cas, certaines études rapportant une transposition de la rugosité de surface sur le dépôt organique.⁵²

Un dépôt organique conséquent permet également d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux, notamment la résistance contre le cisaillement⁹⁴ ou la diminution des frottements.⁶¹ Ces couches épaisses ont également prouvé leur utilité en médecine. Les stents coronariens BuMA[®] notamment allient la polymérisation vinylique aux sels de diazonium. L'interaction monomère vinylique / diazonium durant l'électroréduction implique un mécanisme de croissance radicalaire du polymère sur l'électrode.⁹⁴ Ceci a pour effet d'augmenter la stabilité du polymère en milieu biologique car celui-ci n'est plus seulement déposé sur l'alliage mais greffé de manière covalente (Figure I. 9).

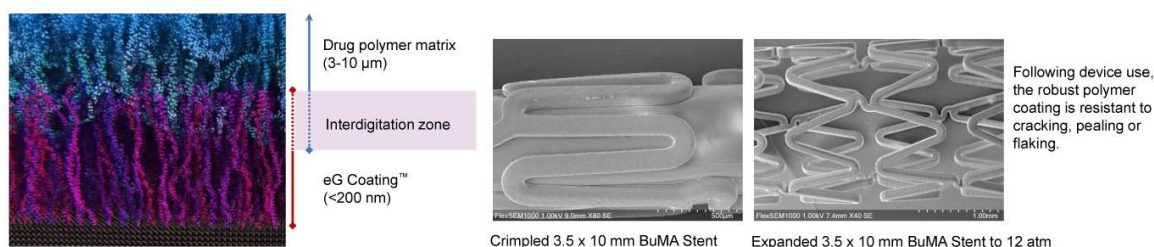


Figure I. 9. *Gauche.* Architecture schématique des dépôts organiques en peignes interdigités de eGTM poly(butyl methacrylate) et d'acide poly(lactique-co-glycolique) contenant le médicament immunosuppresseur Sirolimus. *Droite.* Images MEB des stents fonctionnalisés. Images extraites du site internet officiel SINOMED.

Le premier copolymère eGTM poly(butyl methacrylate) électrodéposé adopte une structure en peigne dans laquelle de l'acide poly(lactique-co-glycolique) est immobilisé par interactions supramoléculaires, celui-ci contenant un médicament élué lentement autour du dispositif. Ces stents ont montré une nette amélioration de la réendothélialisation couplée à une baisse des rejets. Ce type de polymère composite électrogreffé trouve également une utilité dans le domaine des semiconducteurs où le besoin d'obtenir des dépôts nanométriques, conséquence de la miniaturisation extrême, se fait sentir.^{95,96}

Lorsque des applications électrochimiques ou électroniques sont visées, notamment dans le cadre du développement de capteurs, il peut être nécessaire de limiter la croissance polymérique pour que les couches n'excèdent pas 1 à 2 nm. L'objectif qui sous-tend cette contrainte est que l'espèce électroactive soit à la fois en contact avec l'électrode et avec l'électrolyte pour homogénéiser le transfert électronique et en améliorer sa vitesse. Des monocouches organiques obtenues à partir de sels d'aryldiazonium ont fait leurs preuves dans des domaines très variés tels que la détection en milieux biologiques,⁹⁷ le stockage de l'énergie,⁹⁸ la nanoélectronique⁹⁹ ou l'électrocatalyse.^{100,101} Cependant, limiter la formation de multicouches reste un défi en raison du caractère radicalaire du mécanisme de polymérisation.

2. Méthodes de limitation de la croissance

Plusieurs approches ont été développées ces quinze dernières années pour limiter la croissance des couches et stopper, idéalement, la modification au stade de la monocouche. Ces méthodes, regroupées au sein de quelques revues bibliographiques,^{56,102,103} reposent sur les stratégies suivantes :

- **Le contrôle de la charge échangée par une modulation du potentiel choisi et de sa durée d'imposition.** Le but recherché étant de limiter la quantité de radicaux produits.^{104–106}
- **La formation/dégradation de multicouches, utilisant des cations diazonium portant un groupement labile.** Après greffage, la rupture de la liaison avec ce groupement entraîne l'élimination des motifs externes et seule la première couche déposée est conservée.^{107–109}
- **L'exploitation de la viscosité des liquides ioniques,** permettant de limiter la diffusion des cations diazonium jusqu'à l'électrode ;^{110–112}
- **La génération électrochimique du précurseur diazonium à l'interface électrode/solution ;**¹¹³
- **L'utilisation de sels d'aryldiazonium stériquement encombrés** empêchant toute attaque de la première couche déposée par des radicaux ;^{51,114–122}
- **La modulation de la quantité de radicaux aryldiazonium à l'interface électrode/solution par utilisation d'inhibiteurs redox.**^{66,77,123–126}

Les deux paragraphes suivants ne détaillent que les méthodes de contrôle dont l'explicitation est nécessaire à la bonne compréhension de ce travail de thèse (*i.e.* l'utilisation de sels d'aryldiazonium encombrés et l'utilisation d'inhibiteurs redox).

a. Modification structurale des cations aryldiazonium

Les radicaux aryles pouvant se fixer sur les positions meta/para des structures phényles déjà immobilisées, il est possible de limiter la croissance des couches en protégeant les positions attaquables. De cette manière, une fois la première couche formée, le mécanisme de polymérisation radicalaire est stoppé.

Dans ce sens, C. Combellas et coll. ont montré en 2008 que l'encombrement des positions meta d'un sel d'aryldiazonium par des groupements tert-butyle permettait d'accéder à la monocouche (Figure I. 10).¹¹⁴

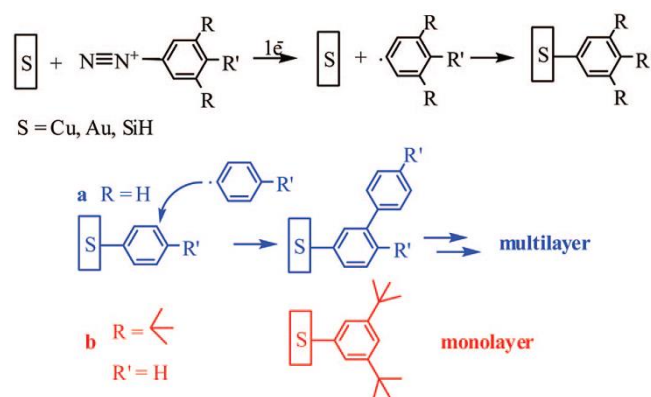


Figure I. 10. Schéma de l'électrogreffage menant à (a) une multicouche ou (b) une monocouche. Schéma extrait de la référence ¹¹⁴.

Des couches d'une épaisseur comprise entre 1 et 1,5 nm ont été obtenues à partir de structures ainsi encombrées, indépendamment des conditions des greffages. De même, une étude de S. De Feyter et Y. Tobe a montré qu'une substitution des positions meta et para par des groupements nitro, carboxy, ester, methyl, et methoxy, supprime également la croissance du film.¹¹⁸ L'encombrement d'une seule des positions meta ne limite pas la croissance. En revanche, l'encombrement d'une seule ou des deux positions ortho empêche tout greffage du diazonium.¹¹⁵ Les structures diazotées utilisées dans ces études fondamentales ont également permis d'illustrer l'efficacité de la technique de contrôle par STM^{51,119} mais leur champ applicatif est limité en raison des efforts de synthèse nécessaires à leur préparation et de l'absence de fonction d'intérêt.

J.-C. Lacroix et coll. ont eu recours à une méthodologie du même type et obtenu des monocouches par électrodépôt d'un cation diazonium portant un complexe encombré électroactif en position para (Figure I. 11).

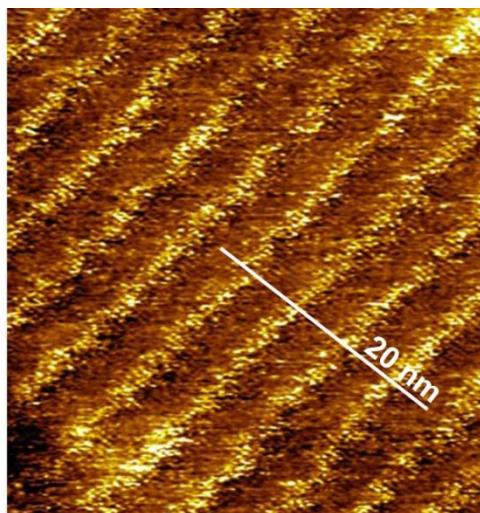
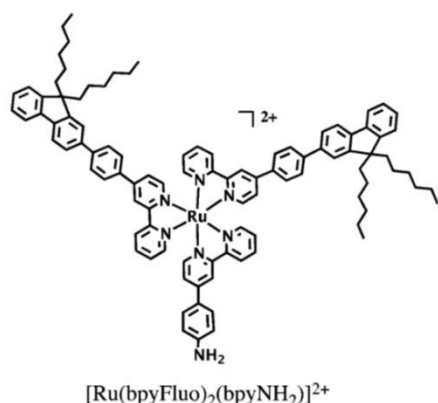


Figure I. 11. Structure moléculaire du complexe de ruthénium, le diazonium est ensuite généré *in-situ* et électroréduit sur HOPG pour mener à des structures organisées détectées par STM. Images adaptées de la référence 120.

Dans cet article, l'expérience témoin consistant en l'immobilisation d'un complexe portant uniquement des ligands bipyridine (non encombrés) a mené à la formation de multicouches. L'ajout de fluorène substitué par des chaînes alkyles est donc suffisant pour empêcher toute attaque postérieure au dépôt de la première couche. De plus, l'image de la Figure I. 11 montre une organisation périodique jamais vue dans le domaine du greffage de sels d'aryldiazonium. Les lignes observables sur l'image représentent des rangs de noyaux Ru(bpy)₃ espacés d'une distance de 3,8 nm cohérente avec la longueur de deux bras fluorène disposés en conformation *trans*. L'organisation est attribuée à des interactions π - π fluorène-fluorène et Van Der Waals inter-chaîne.¹²⁰

L'efficacité de ces méthodes repose sur l'impossibilité des radicaux aryles d'attaquer les positions *para* ou *meta* des premiers phényles déposés, soit parce qu'elles sont occupées, soit parce qu'elles sont inaccessibles. Dans ce contexte, les calix[4]arènes utilisés par C. Lagrost et coll. se sont montrés efficaces pour limiter la croissance des couches en raison de leur structure particulière qui implique un blocage des positions *meta* du groupement diazonium.¹²² Ces structures polycycliques possèdent une face large fonctionnalisée par des amines transformées *in-situ* en diazonium et permettant l'immobilisation. La face opposée, de diamètre plus restreint, porte les groupements fonctionnels qui rendent impossible l'attaque radicalaire (Figure I. 12).

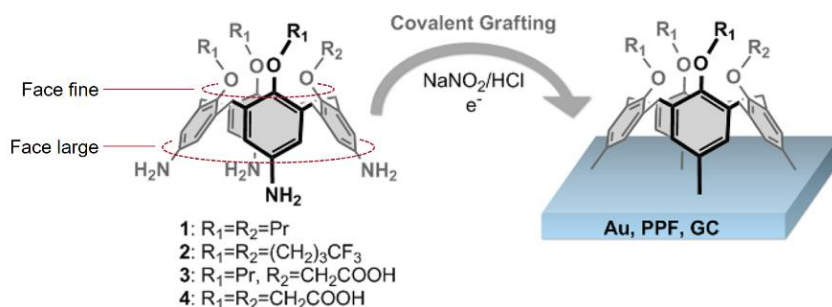


Figure I. 12. Structure des précurseurs calix[4]arène. Schéma adapté de la référence 121.

Cette protection, couplée à la rigidité du squelette des calix[4]arènes, a permis la construction de monocouches denses sur différents substrats (Pyrolized Photoresist Film - PPF, or, carbone vitreux)^{116,121} mais aussi sur des nanoparticules.^{117,127} La versatilité de ces structures calix[4]arène peut être accrue par l'intégration de groupements post-fonctionnalisables sur la petite face, permettant la modification ultérieure du film formé par des espèces d'intérêt.

Cette possible modularité des couches organiques après leur formation a aussi été obtenue grâce à la réduction de cations diazonium substitués en position para par des groupements éthylnyles protégés par une fonction clivable triisopropylsilyle (TIPS). Après déprotection par du NBU₄F, des couches réactives sub-nanométriques ont été caractérisées (Figure I. 13).

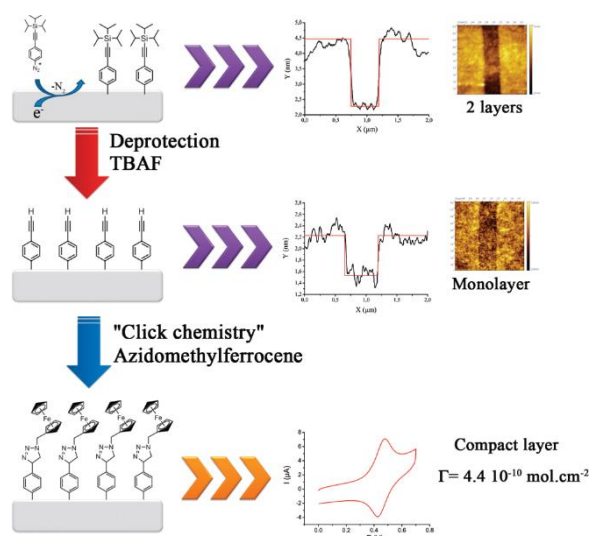


Figure I. 13. Principe de la méthode de réduction de cations diazonium substitués en position para par des groupements éthylnyles protégés par une fonction clivable triisopropylsilyle. Schéma tiré de la référence 128.

Les monocouches de phényléthylnyle sont ensuite fonctionnalisables par des dérivés azoture via une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen. Dans l'exemple illustré en Figure I. 13, une concentration de surface en ferrocène de $4,4 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ a été obtenue après couplage avec l'azidométhylferrocène. Cette valeur est deux fois supérieure à celle obtenue lorsque la plateforme réactive est une multicouche de phényléthylnyle obtenue par réduction

du 4-éthynylbenzène diazonium, ce qui montre que la mise en œuvre de cette méthodologie permet un meilleur accès aux fonctionnalités réactives.¹²⁸

Les méthodes présentées jusqu'ici reposent sur la modification structurale du sel de diazonium à réduire, mais il est également possible d'obtenir des résultats en limitant localement la concentration des précurseurs diazotés à l'interface électrode/solution. Cette philosophie diffère dans le sens où l'attaque d'entités déjà greffées n'est plus strictement interdite mais est soumise à un équilibre diffusionnel qu'il convient de connaître.

b. Limitation du greffage par utilisation d'un médiateur redox

Cette méthode, mise au point par T. Breton et coll. a permis l'obtention de monocouches par réduction électrochimique ou spontanée⁷⁷ du nitrobenzène diazonium en présence du radical 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle (DPPH). Premièrement envisagé comme reposant sur un piégeage des radicaux aryles,⁶⁶ l'élucidation du mécanisme quelques années plus tard a montré que le contrôle repose en fait sur une réaction redox croisée (Figure I. 14).¹²⁶

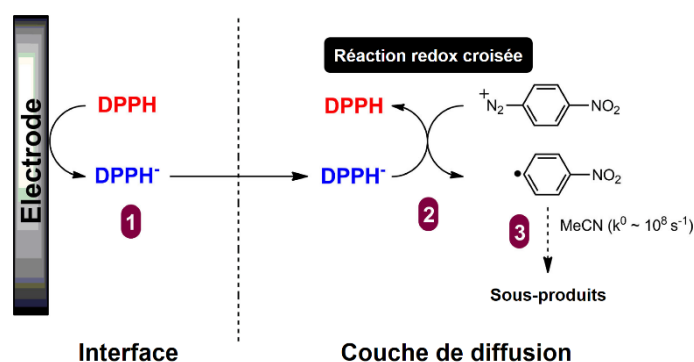


Figure I. 14. Mécanisme d'inhibition du greffage par le DPPH. Schéma adapté de la référence 126.

Soutenu par des simulations, le mécanisme implique la réduction du DPPH à l'électrode, sa diffusion, puis la réaction redox avec les cations diazonium. L'équilibre diffusionnel génère en continu une couche de DPPH• protectrice proche de l'interface. La stabilité des radicaux formés étant faible et ceux-ci n'étant pas générés à l'interface électrode/solution, ils sont désactivés par des réactions secondaires avec les espèces présentes en solution (solvant, sels de diazonium, radicaux). Grâce à cet enchainement, seuls les cations présents à l'interface électrode/solution aux temps initiaux du greffage peuvent être réduits et immobilisés. L'approche a ensuite été généralisée en montrant que le DPPH pouvait être remplacé par des quinones ou le dioxygène atmosphérique dissout en solution.^{125,124}

Malgré le caractère généraliste de cette approche, son efficacité est fonction de la vitesse de diffusion des espèces, de leur concentration mais aussi de leur potentiel de réduction. Il est donc nécessaire de déterminer, pour chaque sel de diazonium utilisé, les conditions autorisant la formation d'une monocouche et en particulier, le choix du médiateur redox le plus adapté.

Récemment, le groupe de S. De Feyter a proposé un protocole permettant d'élaborer des monocouches par réduction chimique de cations diazonium. L'acide ascorbique utilisé en premier lieu comme agent réducteur s'est ici montré efficace pour limiter la croissance des dépôts à une monocouche (Figure I. 15).¹²³

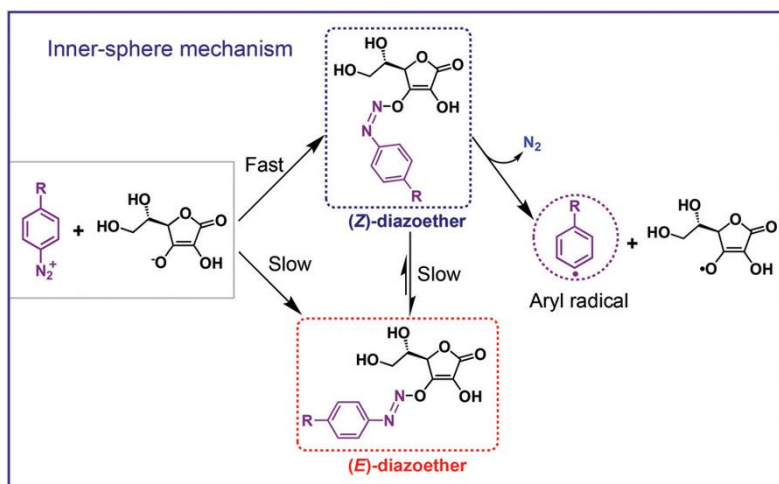


Figure I. 15. Chemin réactionnel de la dédiazonation régie par l'acide ascorbique. Schéma adapté de la référence 123.

La formation temporaire d'un diazoether clivable, exclusivement dans la sphère interne de l'électrode, serait à l'origine de cette limitation de la croissance. Cette méthode s'est montrée efficace pour immobiliser une série de structures simples issues de la réduction des 4-nitro, -bromo, -carboxy ou -methoxy benzène diazonium.

Puisqu'elles permettent d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de la monocouche, ces méthodes présentent une avancée majeure pour l'amélioration de l'accessibilité des centres actifs immobilisés. Cependant, comme cela a déjà été clairement démontré dans le cadre des SAMs, la formation de couches mixtes de composition contrôlée représente une étape supplémentaire dans la maîtrise de la fonctionnalité du matériau nanométrique.

V. Couches mixtes par réduction de cations aryldiazonium

La réduction de cations aryldiazonium peut autoriser l'élaboration de surfaces bifonctionnelles. Pour ce faire, différentes stratégies, présentées succinctement en Figure I. 16, ont été décrites dans la littérature et seront explicitées dans les paragraphes suivants.

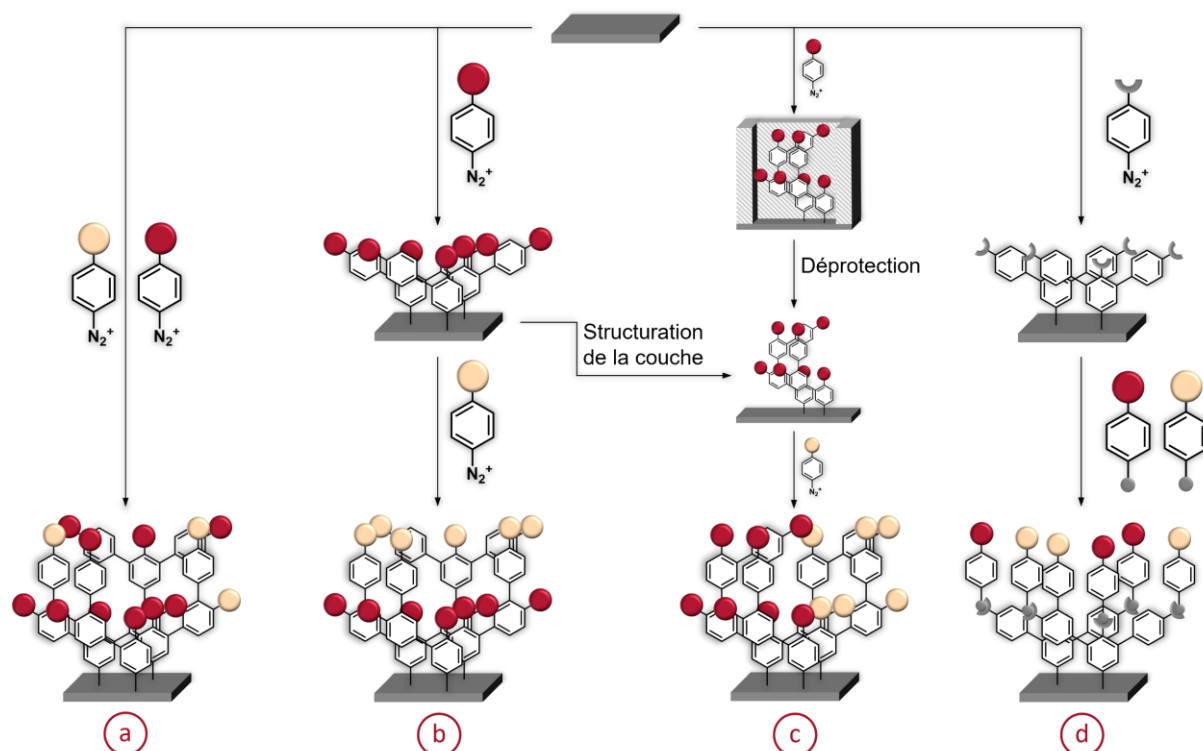


Figure 1. 16. Schéma des différentes approches connues permettant l'élaboration de couches mixtes à partir de sels d'aryldiazonium. **a.** Réduction simultanée de plusieurs précurseurs. **b.** Dépôts successifs de couches complètes. **c.** Méthode du « backfiling ». **d.** Post-fonctionnalisation.

1. Réduction simultanée de plusieurs précurseurs

a. Mélange conventionnel de sels de diazonium

La manière la plus intuitive d'élaborer des surfaces mixtes via la réduction de sels d'aryldiazonium est probablement de mettre en solution toutes les molécules à immobiliser et d'imposer un potentiel capable de réduire toutes ces espèces. De nombreux articles discutent de ces « co-réductions » sur différents substrats tels que l'or,^{129–131} l'ITO (Indium Tin Oxide),¹³² le chrome,¹³³ le graphène,¹³⁴ le carbone vitreux,^{131,135–140} ou les nanotubes de carbone.¹³⁸ La plupart de ces travaux se concentrent sur une étude des performances du matériau fonctionnalisé et ne détaillent pas l'impact des paramètres régissant le contrôle de la composition des couches. Quelques études s'intéressent néanmoins aux aspects plus fondamentaux et présentent des données sur le sujet qui nous permettent d'esquisser quelques règles. Le principal paramètre à prendre en considération lors de l'électroréduction d'un mélange binaire de cations diazonium est l'écart de potentiel de réduction ΔE_{red} existant entre les composés.

Lorsque celui-ci a une valeur inférieure ou proche de 200 mV, des études ont montré qu'il était possible de contrôler la proportion des espèces sur la surface (un mélange équimolaire des deux diazoniums a mené à des ratios sur surface de 1 pour 1,8, ou 1 pour 2,3).^{60,141} Cet écart n'induit donc pas une transposition parfaite des proportions en solution sur la surface mais

permet de contrôler finement les proportions des molécules au sein de la couche formée en modulant le ratio molaire en solution.

Avec un ΔE_{red} plus élevé (300 mV environ), l'équipe de J. Gooding a fait face à une quasi impossibilité de greffer le dérivé dont le potentiel de réduction est le plus négatif (Figure I. 17).

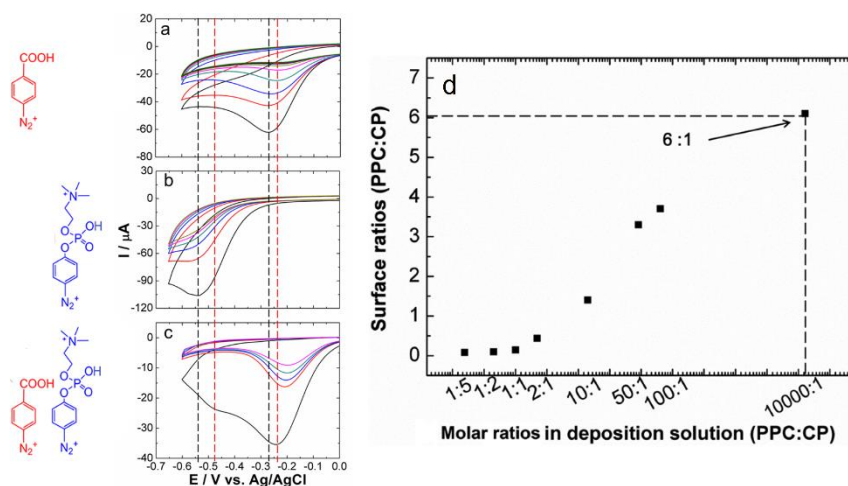


Figure I. 17. Gauche. Voltampérométries cycliques enregistrées dans une solution de (a) 4-carboxybenzène diazonium, (b) de dérivé phosphocholine et (c) d'un mélange de ces deux cations. **Droite.** Comparaison des ratios molaires obtenus par analyse XPS des surfaces en fonction du ratio molaire dans la solution de fonctionnalisation. Adapté de la référence 142.

La co-réduction du 4-carboxybenzène diazonium en présence du dérivé 4-phosphocholinebenzène diazonium à partir d'une solution contenant les deux cations en proportion 1:10000 mène à des surfaces contenant seulement six fois plus de fonctions phosphocoline que de fonctions acide carboxylique. Les auteurs expliquent cette différence par le ΔE_{red} important séparant le potentiel de réduction des deux diazoniums.¹⁴² Le remplacement du 4-carboxybenzène diazonium par du 4-(3-carboxypropyl)benzène diazonium présentant une chaîne propyle entre le groupement carboxyle et le phényle a permis de diminuer le ΔE_{red} à seulement 30 mV.¹⁴³ Grâce à cette modification structurale de l'un des deux précurseurs, un mélange du binaire 4-(3-carboxypropyl)benzène / 4-phosphocholinebenzène diazonium en proportion 1:9 a mené à des couches organiques présentant un ratio de 1:8,1, soit un ratio très proche de celui initialement présent en solution.

A. Downard a obtenu un résultat analogue lors de l'immobilisation de deux dérivés, l'un éthyne protégé par un groupement TIPS et l'autre portant une amine protégée par un groupement Fmoc, possédant des potentiels de réduction proches ($\Delta E_{\text{red}} = 50$ mV). Après déprotection des couches et post-fonctionnalisation de ces plateformes réactives respectivement par de l'azidométhylferrocène et de l'acide 4-nitrobenzoïque, les analyses voltampérométriques ont révélé qu'un ratio TIPS:Fmoc 1:1 en solution menait à un ratio 1:1 sur l'électrode.¹⁴⁴ Il est à noter que cette quantification concerne des espèces électroactives immobilisées par un procédé en deux étapes, elle est donc non seulement conditionnée par

la première fonctionnalisation qui résulte de la réduction des deux diazoniums, mais également par le rendement des réactions de post-fonctionnalisation (cycloaddition 1,3-dipolaire et formation de liaison amide). Cependant, cette similitude entre le ratio des deux diazoniums dans la solution initiale et celui des espèces à l'état immobilisé semble montrer qu'il est possible de contrôler la composition de la couche.

Le paramètre prédominant mis en évidence dans ces études est la différence de potentiel de réduction des différents cations diazonium impliqués dans la co-réduction.¹⁴⁵ Hormis quelques cas dans lesquels le mécanisme de greffage implique d'autres phénomènes chimiques,¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ deux diazoniums caractérisés par des potentiels de réduction et des encombrements similaires induisent des proportions sur la surface semblables à celles de la solution.

b. Modification de la structure des diazoniums

Pour faciliter le contrôle de la concentration surfacique des différentes espèces constituant une couche mixte, l'homogénéisation des potentiels de réduction des différents précurseurs diazotés apparaît donc être une approche efficace. Les différences de potentiel de réduction sont induites par les effets électroniques des groupements fonctionnels portés par les aryldiazoniums ; supprimer ou réduire ces effets électroniques est donc un moyen de standardiser les potentiels de réduction.

Dans ce but B.A. Messerle et coll. ont fait varier la structure de cations aryldiazonium substitués par des complexes de rhodium et d'iridium. Des allotropes du carbone ont été fonctionnalisés par des mélanges équimolaires de ces deux sels de diazonium à fonctionnalités organométalliques puis analysés par XPS pour déterminer les proportions de chaque greffon. Les potentiels de réduction de ces deux cations diazonium ne sont pas spécifiés dans cet article, mais, tout comme cela a été observé par J.J. Gooding et coll. (voir paragraphe précédent, page 31),¹⁴³ l'ajout d'un pont méthylène entre le groupement fonctionnel et le cycle aromatique permet d'améliorer le contrôle des proportions sur la surface. Le ratio Ir:Rh déterminé sur les surfaces mixtes obtenues à partir d'un mélange équimolaire dans la solution de greffage est ainsi passé de 1:9 à 3:7 après ajout d'un pont méthylène.¹⁴⁹

L'impact de l'homogénéisation des structures sur le contrôle de la proportion des espèces au sein des couches est également clairement démontré dans le travail de C. Lagrost et coll. portant sur le greffage de calix[4]arènes, dans lequel l'éloignement entre les groupements fonctionnels et les aryldiazoniums a été doublé par l'introduction d'une fonction éther destinée à écranter les effets électroniques. L'utilisation d'un squelette commun a permis de synthétiser quatre cations diazonium possédant des potentiels de réduction compris dans une plage restreinte de 80 mV. Ce design a conduit à l'obtention de ratios moléculaires sur électrodes

massives (Au, PPF, carbone vitreux)¹²¹ ou nanoparticules¹²⁷ proches de ceux des mélanges de diazonium de départ.

2. Dépôts successifs de couches complètes

Il est possible d'éviter les problèmes liés à des potentiels de réduction différents lors de la co-réduction de deux diazoniums en décomposant le processus en plusieurs greffages successifs. Cette méthode donne lieu à des dépôts formés de différentes strates de molécules. Une étude SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) couplée à la DFT a montré que des dépôts de ce type, obtenus à partir de cations diazonium de structures proches, possédaient le même type de structure polymérique que des couches ne comportant qu'un seul type de molécule.¹⁵⁰ Cette stratégie d'élaboration de couches mixtes est exploitable avec ou sans induction électrochimique, comme cela a été démontré respectivement sur électrode massive¹⁵¹ ou sur matériaux divisés.^{78,79}

Moduler l'épaisseur de couches déposées successivement permet de modifier leurs propriétés. Dans le cas d'un dépôt formé d'une couche d'espèces aux propriétés redox et d'une couche isolante (Figure I. 18), l'électroactivité de la couche sondable (nitrophényles) varie significativement en fonction de son emplacement dans le dépôt et de l'épaisseur des différentes couches.

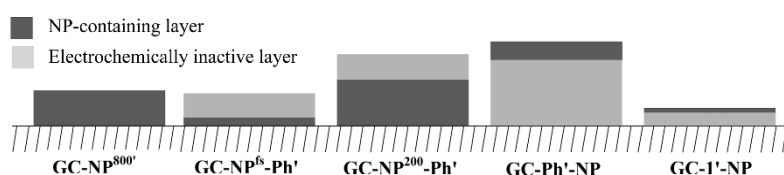


Figure I. 18. Schéma illustrant les différentes morphologies des électrodes modifiées, en fonction de l'emplacement de la couche électroactive de nitrophényle et de la couche non électroactive de polyphényle. Schéma adapté de la référence 152.

Dans l'ensemble, la vitesse du transfert électronique est toujours plus basse au sein d'une couche mixte composée d'une épaisseur inactive que pour un dépôt de nitrophényles seuls, de même épaisseur. Cette vitesse est ralentie par la diffusion ardue de l'électrolyte à travers la couche non-active (pour une couche interne) ou alors par l'éloignement de l'électrode des motifs électroactifs (pour une couche externe). Dans le cas où la couche de nitrophényle est très fine (~ 0,7 nm), l'électroactivité est totalement perdue après réduction du second diazonium.^{152,153} Cette disparition d'électroactivité de la couche inférieure est également observée lors du greffage de p-azobenzène diazonium sur des couches de JUG (2-[(4-aminophenyl)sulfanyl]-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone), normalement électroactives.¹⁵⁴ En plus des problèmes de diffusion d'électrolyte, une cause probable de cette perte est la modification chimique des motifs actifs immobilisés par réaction subséquente des radicaux aryles.

Le greffage séquentiel se heurte également à un problème de reproductibilité. Ce problème est abordé par J.-C. Lacroix et R. McCreery dans une étude centrée sur le développement de transistors bicouches par électroréductions successives d'un cation aryldiazonium portant un groupement donneur puis d'un autre portant une fonction acceptrice d'électrons. Malgré les très bons résultats de ces dispositifs, les auteurs évoquent des difficultés de reproductibilité de l'épaisseur des dépôts ; une sélection des dispositifs a dû être effectuée pour ne conserver que ceux comportant des couches de dimensions égales (11 ± 3 nm).¹⁵⁵ Ces difficultés de contrôle du greffage sont liées à la nature hétérogène du transfert électronique à travers la première couche, certaines zones de l'électrode sont donc sujettes à un greffage préférentiel de la seconde couche, ce qui induit une hétérogénéité de ce type de dépôts.¹⁵⁶

3. Méthode du « backfiling »

a. Structuration « physique » des surfaces

Dans l'esprit de l'immobilisation successive de différents dépôts, il est possible de former une première couche et d'exploiter les défauts de celle-ci pour immobiliser une seconde espèce sur des zones de substrat laissées « nues ».¹⁵⁷ Ces zones non fonctionnalisées peuvent également être délibérément créées. C'est l'option choisie par l'équipe d'A. Downard, qui a généré des défauts à l'aide d'une pointe AFM (Atomic Force Microscopy) dans une couche organique électrodéposée par réduction d'un premier diazonium, pour ensuite y électroréduire un second cation diazonium. Il a été possible, par ce biais, de contrôler finement les proportions de couches p-méthylphényle/p-nitroazophényle ou p-nitrophényle/p-nitroazophényle (Figure I. 19).¹⁵⁸

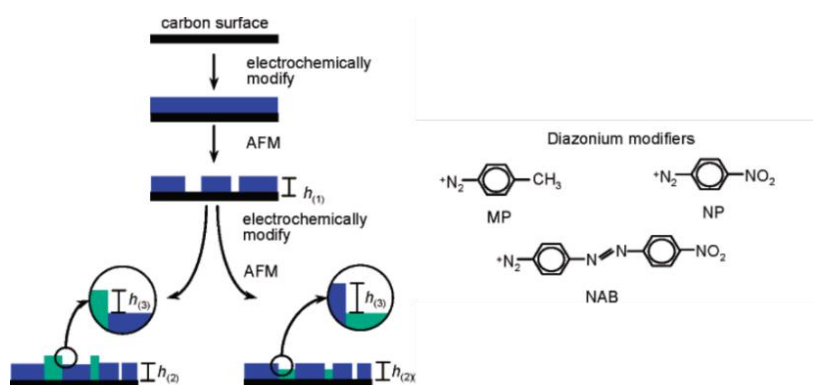


Figure I. 19. Gauche. Protocole de préparation et caractérisation des films nanostructurés. Droite. Précurseurs immobilisés. Schémas adaptés de la référence 158.

Il est également possible de former des couches inhomogènes par occultation réversible de certaines zones de la surface. Dans cette optique, A. Downard a décrit l'utilisation d'un moule PDMS (Polydiméthylsiloxane) permettant d'obstruer certaines zones d'un substrat PPF et donc d'y empêcher tout greffage. Sur les zones nues formées après retrait du moule, il a ensuite été possible d'électroréduire un second sel de diazonium et ainsi combler les espaces

vacants.¹⁵⁹ B.P. Corgier et D. Bélanger ont présenté en 2010 un travail analogue d'obstruction de la surface via l'adsorption de billes de polystyrène de 100 et 750 nm. Alors que l'on pouvait s'attendre à une différence de recouvrement de la surface due à une sensibilité à la taille des défauts différente, il a en fait été possible, quelle que soit la taille des billes, d'obstruer 40% de la surface de manière temporaire et de greffer séquentiellement un sel de diazonium puis un second dans les interstices laissés par les billes (Figure I. 20A).¹⁶⁰

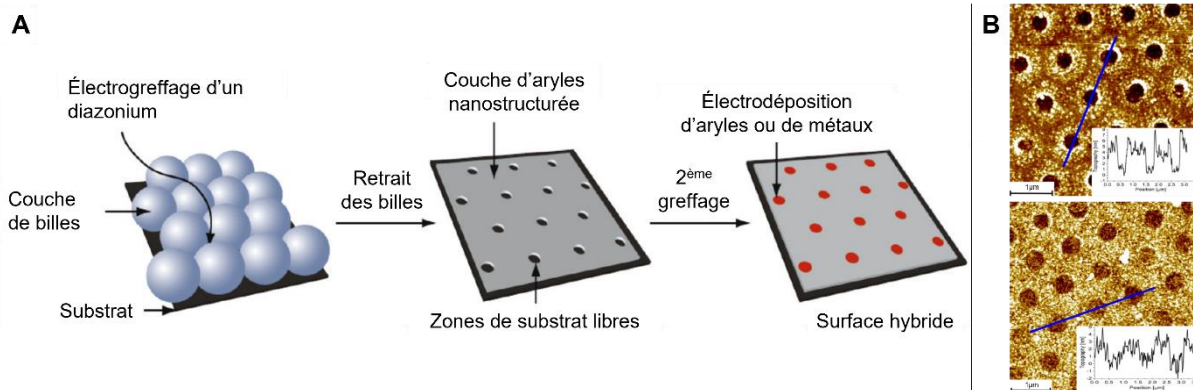


Figure I. 20. A. Protocole de construction des surfaces hybrides par lithographie de nanobilles, schéma traduit de la référence ¹⁶⁰. **B.** Haut, image et profil AFM de surfaces après greffage de 1-(2-Bisthiényl)-4-benzène diazonium (BTB) et retrait des billes. Bas, image et profil AFM d'une surface hybride après remplissage des trous par le 4-(3-carboxypropyl)benzène diazonium (PBA). Adaptés de la référence ¹⁶¹.

Cette technique a été reprise par l'équipe de J.C. Lacroix pour construire des surfaces semi-conductrices nécessitant deux types de dépôts répartis de manière spatialement contrôlée sur la surface (Figure I. 20B). En fonction de l'efficacité du greffage du second diazonium, la surface finale présente des « nano trous » ou des « nano tiges ».¹⁶¹ S. De Feyter a présenté des résultats analogues en couvrant une surface de graphène par une résine sensible à un rayonnement électronique. L'irradiation de certaines zones de la surface a permis de découvrir séquentiellement certaines régions du substrat afin d'y greffer, en quantité contrôlée et zone après zone, trois diazoniums différents.¹⁶²

Ces méthodes ne sont opérantes que si la première couche déposée est assez épaisse pour bloquer le transfert électronique vertical. Dans le cas contraire, la seconde espèce déposée pourrait s'immobiliser dans les zones nues mais aussi par-dessus la première couche.

Les électrodes adressables permettent de contourner cette problématique en ne stimulant électrochimiquement que certaines zones du substrat. Dans un travail de 2008, S.M. Brozik et coll. ont fonctionnalisé par du nitrobenzène diazonium une surface composée de plus de 2000 électrodes d'or indépendantes de 44 μm de diamètre chacune (Figure I. 21).

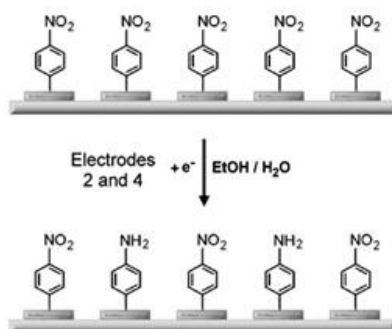


Figure I. 21. Conversion sélective de groupements nitrobenzène en aniline sur électrode multicanaux. Schéma extrait de la référence ¹⁶³.

Les groupements nitrobenzène immobilisés sur certaines électrodes ont été convertis électrochimiquement en groupements aniline, eux-mêmes ensuite post-fonctionnalisés par couplage peptidique. Cette méthode ouvre la voie à la construction de capteurs robustes et potentiellement réceptifs à une multitude d'analytes car chaque électrode est susceptible de porter une sonde différente.¹⁶³

La structuration physique des surfaces a permis jusque-là de générer physiquement dans les couches des défauts compris entre plusieurs et 0,1 μm . Ces méthodes ont autorisé le contrôle strict, et de manière localisée du greffage à certaines zones du substrat. La limite principale de cette technique est le caractère ségrégué des couches obtenues, les motifs organiques sont en effet répartis par amas micrométriques. La formation de défauts dans les couches par voie chimique peut solutionner ce problème en induisant un mélange surfacique beaucoup plus intime (*i.e.* à l'échelle nanométrique) des deux entités composant la couche mixte.

b. Structuration des couches par voie chimique

L'objectif est de former une première couche complète sur la surface par réduction d'un cation diazonium portant un groupement protecteur encombrant. Le traitement chimique de cette première couche engendre le départ de ces mêmes groupements, formant dans le même temps des « trous » nanométriques dans la couche organique et laissant libres des zones de l'électrode (Figure I. 22).

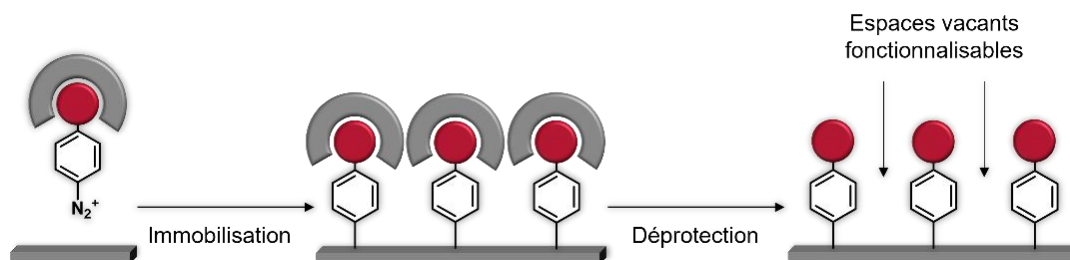


Figure I. 22. Schéma de principe de la méthode de production d'interstices par déprotection de couches formées.

Il est possible d'immobiliser dans ces « trous » un composé électroactif comme du nitrobenzène diazonium.^{164,165} L'utilisation de ce groupement redox permet de mesurer la

quantité de surface active engendrée par la déprotection tandis que les groupements déprotégés peuvent quant à eux être post-fonctionnalisés pour déterminer approximativement la quantité de fonctions réactives composant la première couche. Cette stratégie a été utilisée pour élaborer des surfaces ferrocène / nitrophényle (Figure I. 23).

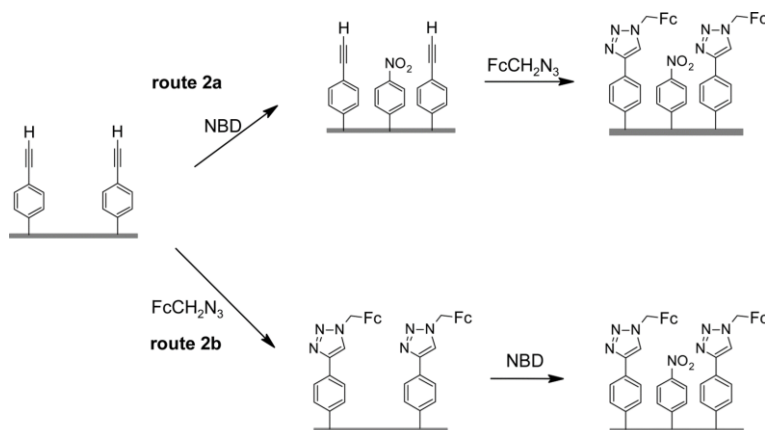


Figure I. 23. Stratégie d'élaboration de couches ferrocène / nitrophényle. Schéma adapté de la référence 166.

Dans le cas de la route 2a présentée dans la Figure I. 23, l'électroréduction du nitrobenzène diazonium sur une couche éthynyle, obtenue après clivage de groupements TIPS, a supprimé la réactivité des triples liaisons et inhibé la réaction de couplage avec des azotures. Ce phénomène s'explique probablement par une impossibilité d'accès aux fonctions réactives ou une modification chimique de ces fonctions due à la réaction avec des radicaux nitrophényle. L'ordre des étapes est donc un facteur important.¹⁶⁷ Dans le cas 2b, des couches de concentrations surfaciques égales à $1,5$ et $1,6 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² ont respectivement été obtenues pour les entités ferrocène et nitrophényle.¹⁶⁶

Dans l'exemple précédent, le groupement protecteur est lié de manière covalente à l'aryldiazonium. Ce groupement peut également être lié au reste de la molécule de manière supramoléculaire. La β -cyclodextrine par exemple, permet d'encapsuler de manière temporaire la fonctionnalité portée par un cation diazonium lors du greffage.¹⁶⁸ Après immobilisation d'édifices β -cyclodextrine / bis-thienyle benzène (BTB) diazonium, le polysaccharide a été retiré électrochimiquement. La réduction subséquente de nitrobenzène diazonium dans les pores formés par le départ des cyclodextrines a mené à des surfaces mixtes BTB / nitrophényle présentant une concentration de $1,5 \pm 0,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² en nitrophényle (Figure I. 24).

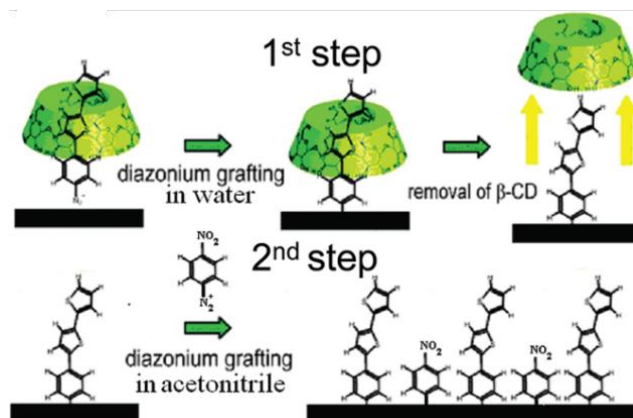


Figure 1. 24. Schéma de la méthodologie utilisant la cyclodextrine comme limiteur de greffage amovible du bis-thienyle benzène diazonium. Figure extraite de la référence ¹⁶⁹.

L'électroréduction de nitrobenzène diazonium dans les mêmes conditions sur une surface « nue », a conduit à des couches présentant une concentration de $20 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.¹⁶⁹ En se basant seulement sur cette observation, on peut conclure que les « trous » induits par le retrait de la β -cyclodextrine représentent environ 10% de la surface.

Même si elle conduit à la formation de films bifonctionnels, cette méthodologie n'autorise aucun ajustement des quantités des deux espèces immobilisées. La méthode présentée dans le paragraphe suivant permet d'apporter une solution à cette limite, tout en s'affranchissant des problèmes rencontrés lors de la co-réduction de deux cations diazonium. Cette alternative consiste à post-fonctionnaliser une couche organique avec un mélange constitué de deux espèces d'intérêt

4. Post-fonctionnalisation

Tout comme l'électroréduction séquentielle, la post-fonctionnalisation est une méthode composée de plusieurs étapes impliquant dans un premier temps la formation d'une plateforme réactive sur l'électrode par réduction d'un cation diazonium, puis la fonctionnalisation de cette plateforme par réaction d'un mélange de molécules. Ce mode de fonctionnalisation permet de replacer l'immobilisation de motifs organiques dans un cadre purement chimique, l'étape responsable des proportions sur surface étant la réaction des motifs avec la plateforme.

Seules les fonctionnalités externes de la plateforme sont accessibles pour les réactifs, la quantité d'espèces immobilisées n'excède donc pas la valeur d'une monocouche.¹⁷⁰

La post-fonctionnalisation s'est révélée efficace pour immobiliser des mélanges d'entités sur carbone vitreux,^{101,171–174,174} molybdène exfolié,¹⁷⁵ nanotubes¹⁷⁶ et nano-oignons de carbone.¹⁷⁷ Ces couches mixtes sont généralement construites par couplage peptidique^{171,174,177,178} ou réaction de chimie click (copper assisted azide-alkyne cycloaddition - CuAAC^{101,172,173,175,176} ou thiol-ène¹⁷⁷). La chimie mise en œuvre lors de ce type de couplage a l'avantage d'impliquer

des conditions douces et non destructrices pour des entités biologiques sensibles telles que des brins d'ADN.¹⁷⁷

Dans le cas du couplage peptidique, des plateformes construites à partir de 4-(carboxyméthyl)benzène diazonium ont montré leur efficacité pour la détection d'entités biologiques après couplage avec des motifs organiques capables de reconnaître des analytes, et des chaînes ralentissant l'adsorption non spécifique de protéines.¹⁷¹ Cette réaction de post-fonctionnalisation a été comparée à une réaction de chimie click thiol-ène (couplage de thiols sur une plateforme de phényles maléimides). Les deux méthodes ont abouti à des surfaces fonctionnelles de réactivité interfaciale similaire.¹⁷⁷

Dans le domaine de la chimie click, la cycloaddition de Huisgen ou CuAAC a également permis de construire des surfaces mixtes. C. Gautier et coll. ont ainsi présenté des plateformes réactives construites à partir de 4-azidobenzène diazonium électroréduit (Figure I. 25).

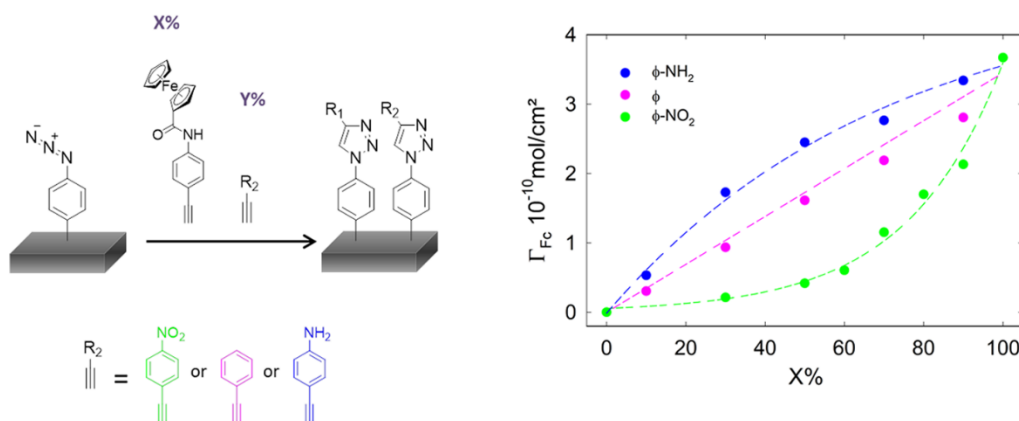


Figure I. 25. Gauche. Co-immobilisation de ferrocène et de différents diluants. Droite. Évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du diluant et de la fraction de ferrocène dans la solution de co-immobilisation. Figure extraite de la référence ¹⁷³.

Lors de l'étape de post-fonctionnalisation, l'effet inductif des groupements fonctionnels en para des éthynylphényles dicte les proportions sur surface. La co-réaction avec des dérivés phényle nu / phényle ferrocène a conduit à une transposition directe du ratio en solution sur la surface.¹⁷³ En ce qui concerne les deux autres binaires, l'évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du pourcentage d'éthynyle ferrocène en solution n'est pas linéaire. La concentration en solution n'est donc pas transposée à l'identique sur la surface. Ce n'est néanmoins pas un frein à l'obtention de surfaces mixtes à proportions contrôlées puisqu'il suffit de modifier la concentration des espèces à réagir pour viser des couches aux proportions voulues.^{175,176} Ce mode de fonctionnalisation a permis d'améliorer l'activité catalytique de surfaces à fonctionnalités TEMPO (radical stable (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) par dilution des motifs actifs.¹⁰¹ De surcroît, la diminution de l'épaisseur de la plateforme a amélioré le transfert électronique et donc les performances catalytiques.

D'autres auteurs ont choisi de tirer parti de cette réaction de cycloaddition en inversant les fonctions réactives de la plateforme et de l'espèce à immobiliser. Cet ajustement présente un intérêt puisque les plateformes à fonctionnalités éthyntyles ont l'avantage d'être sensibles à plusieurs réactions. Il est alors possible d'exploiter cette capacité pour immobiliser deux molécules possédant chacune une fonction réactive différente sur la surface. Dans une optique biomimétique, Y. Kamamoto et coll. ont cherché à produire des électrodes modifiées capables de déclencher, à l'instar des systèmes enzymatiques biosynthétiques, différentes réactions en fonction du stimulus imposé (une valeur de potentiel).¹⁷² L'expérience montre qu'à potentiel oxydant, le couplage de Glaser-Hay (alcyne/alcyne) est favorisé car il nécessite la présence de cuivre au degré +II, alors que le couplage CuAAC (alcyne/azoture) est favorisé à potentiel cathodique car il nécessite la présence de cuivre au degré +I (Figure I. 26).

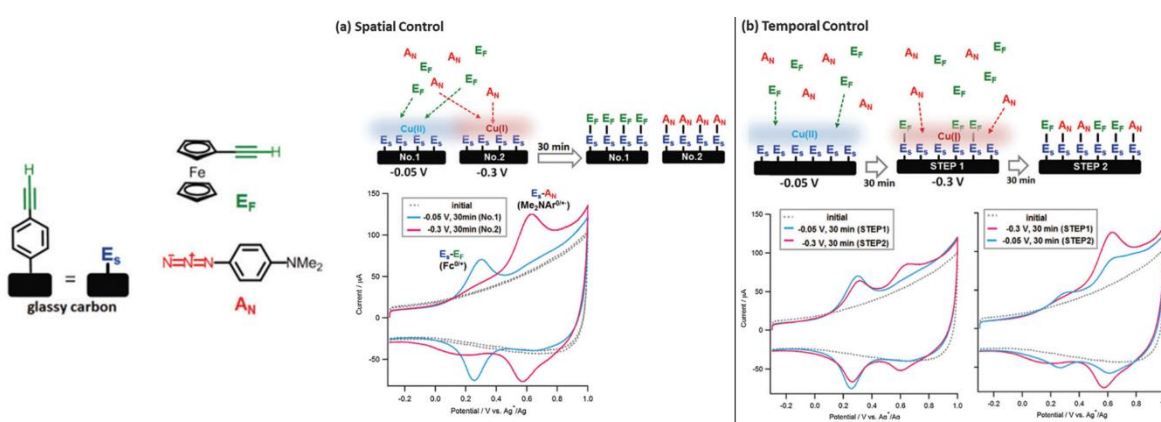


Figure I. 26. Réaction contrôlée, spatialement ou temporellement, de l'alcyne terminal immobilisé sur électrode de carbone vitreux. **a)** Application simultanée sur deux électrodes adjacentes d'un potentiel de -0,05 V et -0,3 V. **b)** Application séquentielle de ces mêmes potentiels sur une même électrode. Figure adaptée de la référence 172.

Grâce à une post-fonctionnalisation séquentielle, les auteurs ont montré que débuter par le couplage de Glaser-Hay n'empêche pas une CuAAC postérieure. En revanche, une très grande partie de la plateforme éthyntyle est fonctionnalisée lorsque l'expérience débute par une fonctionnalisation par chimie click, ce qui bloque toute réaction suivante. Ce résultat est dû à l'efficacité plus élevée de la réaction de CuAAC par rapport au couplage de Glaser-Hay.¹⁷⁹

La sensibilité de fonctions chimiques à plusieurs réactions est également exploitée par J.J. Gooding et coll. pour le design de biocapteurs multifonctionnels formés de nanoparticules d'or et de chaînes PEG immobilisées sur surface.^{174,178} Les auteurs utilisent pour cela des plateformes de phénylamine converties ensuite partiellement en phényldiazonium. L'électroréduction de ces fonctions immobilisées permet de lier des nanoparticules au film électrodéposé. Des fonctions amines disponibles après dépôt des particules (présence confirmée par XPS)¹⁸⁰ permettent ensuite de lier par couplage peptidique des chaînes PEG. Après fonctionnalisation des nanoparticules par différents peptides, ces surfaces mixtes

rendent possible la mesure de marqueurs biologiques avec une limite basse de détection de 1 ng.L⁻¹.

Les études présentées montrent que les méthodologies de post-fonctionnalisation permettent de construire des couches multifonctionnelles performantes. Cependant elles nécessitent la mise en œuvre de protocoles multi-étapes qui sont de nature à impacter la reproductibilité. De plus, les couplages sont caractérisés par des temps de réaction élevés, souvent de plusieurs heures. Quelle que soit la réactivité du couple molécule/plateforme, la totalité des fonctions disponibles sur la surface n'est jamais fonctionnalisée, les rendements de couplage sont donc faibles. À cela s'ajoute une impossibilité pour les espèces en solution d'accéder aux fonctionnalités internes décorant les plateformes multicouches, la fonctionnalisation ne se limitant qu'à la partie externe du film. Ceci conduit, *de facto*, à une inhomogénéité de la couche formée.

VI. Bilan

La modification de surface par des couches organiques mixtes obtenues par réduction de sels de diazonium présente l'avantage de conduire à des couches durables mais souffre de deux limitations : le contrôle de l'épaisseur des couches et le contrôle des proportions des entités fonctionnelles. Au contraire, les SAMs offrent tout le contrôle nécessaire à l'élaboration de monocouches mixtes, mais le manque de stabilité de celles-ci occulte ces avantages dans le cadre du développement d'applications durables. L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est de développer une nouvelle méthodologie inspirée des SAMs, mais reposant sur la réduction de cations diazonium, pour générer des films robustes d'épaisseur contrôlée dont la composition est maîtrisée.



**Chapitre II : Apport d'un espaceur pour l'obtention
de monocouches à fonctionnalités ferrocène**

I. Présentation de la méthodologie

La fonctionnalisation de surface par réduction de cations diazonium est une méthode de formation de couches robustes. Elle trouve cependant vite ses limites lorsque qu'il est nécessaire d'obtenir des dépôts d'épaisseur contrôlée. Cette méthode donne en effet lieu, par défaut, à la formation de multicouches par polymérisation des radicaux produits. Par ailleurs, il est difficile de maîtriser les proportions d'espèces immobilisées au sein de couches mixtes. Les substituants fonctionnels des diazoniums ayant un fort impact sur le potentiel de réduction électrochimique de ces derniers, il est difficile d'agir sur la concentration surfacique relative des espèces greffées.

Il existe dans la littérature quelques travaux dédiés à la mise au point de méthodes de contrôle de l'épaisseur ou de contrôle du ratio en entités immobilisées au sein de films mixtes. En revanche, aucune méthode ne permet de contrôler simultanément ces deux variables. Dans le but de développer une méthodologie efficace pour répondre simultanément aux deux problématiques, notre approche repose sur la modification du design classique des cations diazonium utilisés pour fonctionnaliser des surfaces. Cette stratégie repose sur l'introduction d'un espaceur aliphatique entre le groupement fonctionnel et la fonction ArN_2^+ habituellement liés par une simple liaison sigma (Figure II. 1).

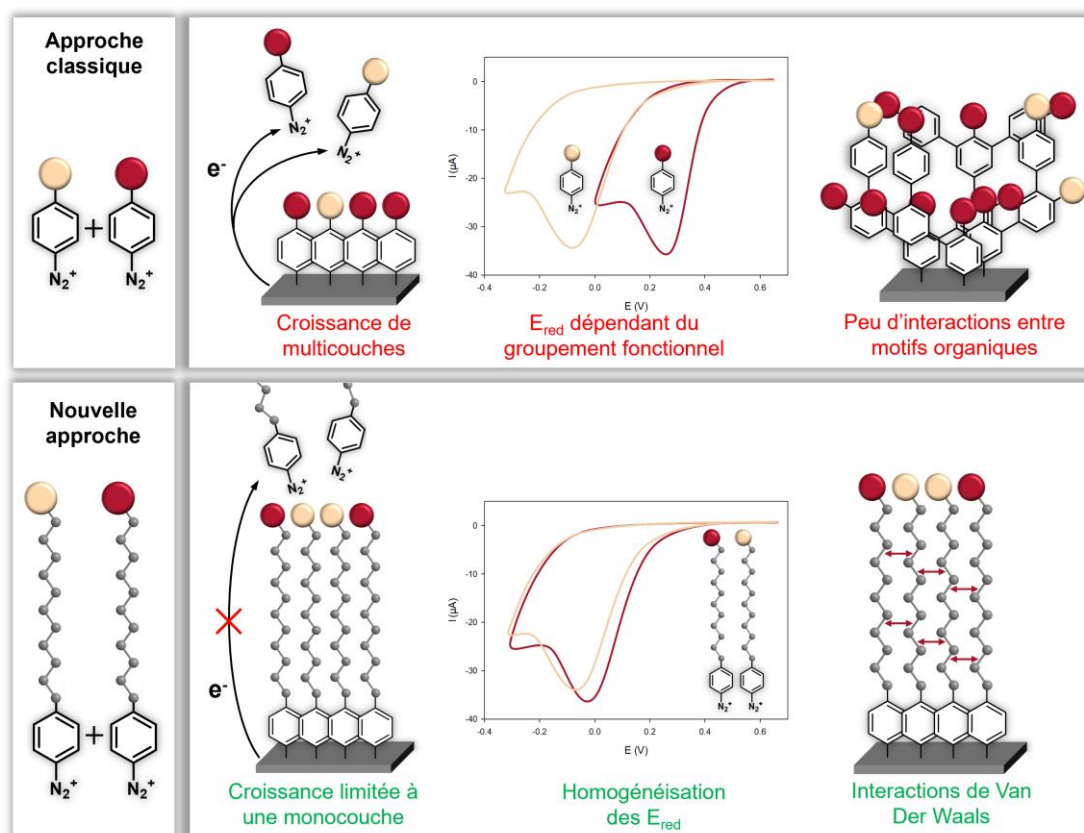


Figure II. 1. Schéma décrivant les inconvénients du design classique des cations diazonium (*haut*) et les avantages potentiels de l'introduction d'un espaceur (*bas*).

En opposition à la structure classique des cations diazonium, l'introduction d'un espaceur entre la fonction d'immobilisation et le groupement de tête présente trois grands intérêts :

- 1) Stopper la croissance au stade de la monocouche. M. Tanaka et coll. ont en effet montré que l'effet tunnel à travers une couche organique pouvait, en fonction de la longueur des motifs immobilisés, être bloqué dès la première couche déposée. La réduction des diazoniums à l'interface surface-solution n'est dans ce cas plus possible ce qui permet de ne plus générer de radicaux.¹⁸¹
- 2) Il a également été démontré que l'augmentation de la distance entre le groupement fonctionnel et le groupement aryldiazonium permettait d'uniformiser les potentiels de réduction.^{127,143,149,182} Dans le cadre de la co-immobilisation d'un binaire de molécules, il est donc raisonnable de penser que l'utilisation de cations possédant des potentiels de réduction proches, grâce à l'introduction d'un espaceur, autorisera le contrôle des proportions des deux espèces engagées.
- 3) Dans l'optique d'obtenir des couches organisées, l'utilisation d'une chaîne aliphatique de longueur optimale pourrait également permettre d'exploiter les interactions de Van Der Waals pour promouvoir les interactions entre espèces immobilisées,^{17,18} tout en conservant une électroactivité totale des espèces redox.¹⁹

Les paragraphes suivants s'attachent à évaluer l'apport de cet espaceur sur le contrôle de l'épaisseur des films organiques obtenus. L'effet produit sur le contrôle de la concentration relative de deux espèces co-immobilisées sera discuté dans le chapitre suivant.

II. Étude du cation $dC_{12}Fc$

Le projet débute par le choix d'un composé modèle nécessaire à l'établissement de la preuve de concept. Une structure portant un groupement ferrocène a été choisie pour son activité redox, permettant la caractérisation des dépôts formés par les méthodes électrochimiques (Figure II. 2).

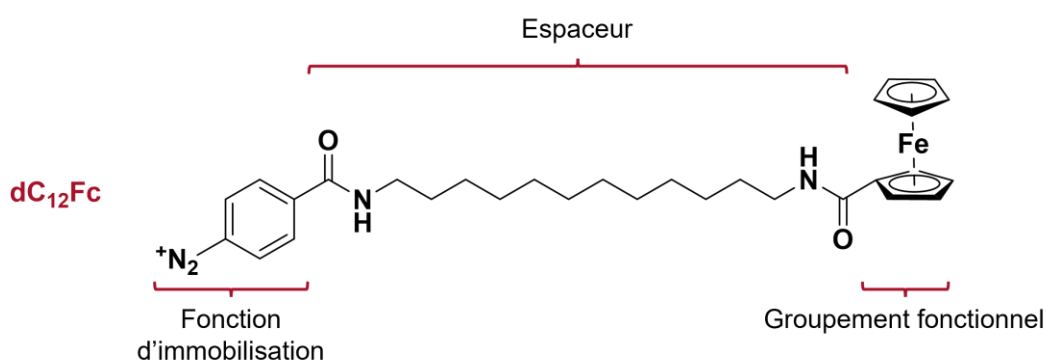


Figure II. 2. Structure du cation diazonium $dC_{12}Fc$.

Le composé dC₁₂Fc est formé :

- d'un groupement phényle diazonium, nécessaire au greffage ;
- d'un espaceur linéaire de douze groupements méthylènes, relié de part et d'autre par une liaison amide ;
- du groupement ferrocène.

Dans le cas des SAMs, une chaîne trop courte engendre peu d'organisation et une chaîne trop longue résulte en une perte d'électroactivité due à l'éloignement des groupements de tête de l'électrode. Le choix d'une chaîne de douze méthylènes dans le composé dC₁₂Fc s'appuie sur les résultats préliminaires obtenus par M. Tanaka.¹⁸¹ Cette longueur semble être suffisante pour limiter la réduction des diazoniums en solution après formation d'une première couche organique sur la surface, tout en permettant un transfert électronique rapide entre la surface et la sonde redox.

L'utilisation de cette cible a pour but de prouver que la nouvelle méthodologie envisagée est effective pour former des monocouches sur les électrodes. Les paragraphes suivants détaillent la synthèse de la molécule, l'étude de ses propriétés en solution et la caractérisation des matériaux formés à partir de dC₁₂Fc.

1. Synthèse de la molécule cible

L'assemblage des trois blocs composant la molécule dC₁₂Fc peut s'envisager selon deux voies distinctes (Figure II. 3). Il est possible de synthétiser le produit visé en faisant réagir la chaîne 1,12- dodecylamine en premier lieu soit avec le phényle (**voie A**), soit avec le ferrocène (**voie B**).

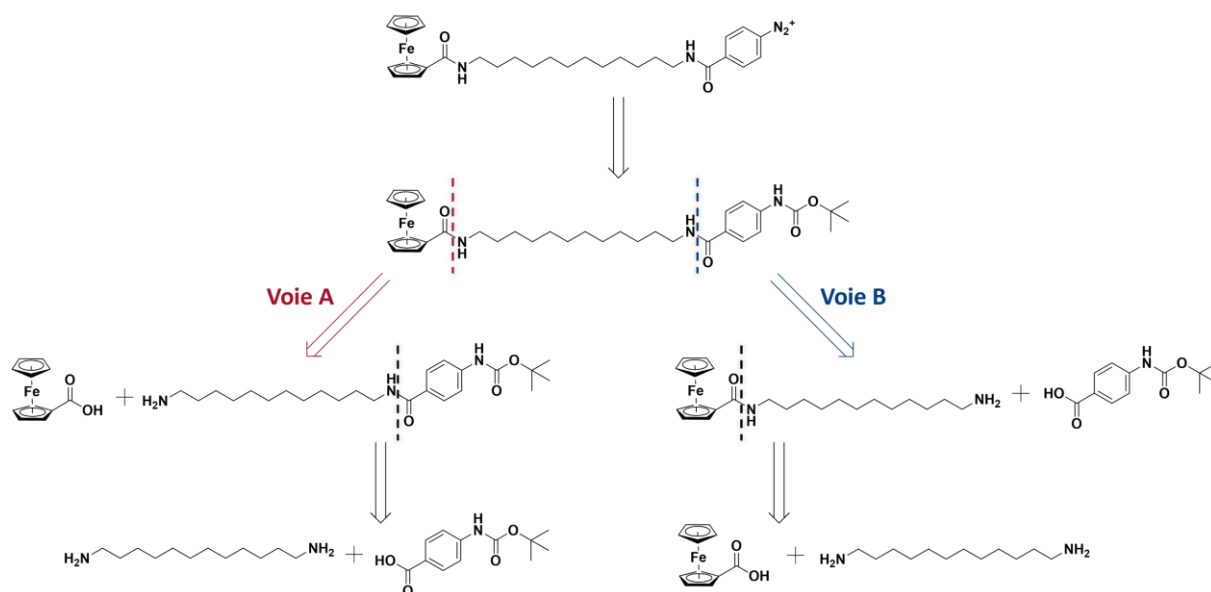


Figure II. 3. Analyse rétrosynthétique du composé dC₁₂Fc, selon la voie A ou la voie B.

a. Voie de synthèse A

Dans l'optique de généraliser la stratégie de synthèse à l'obtention d'autres molécules cibles du même type, l'ajout du groupement d'intérêt dans les dernières étapes est préférable. Le choix de la synthèse s'est donc prioritairement porté sur la voie A (Figure II. 4).

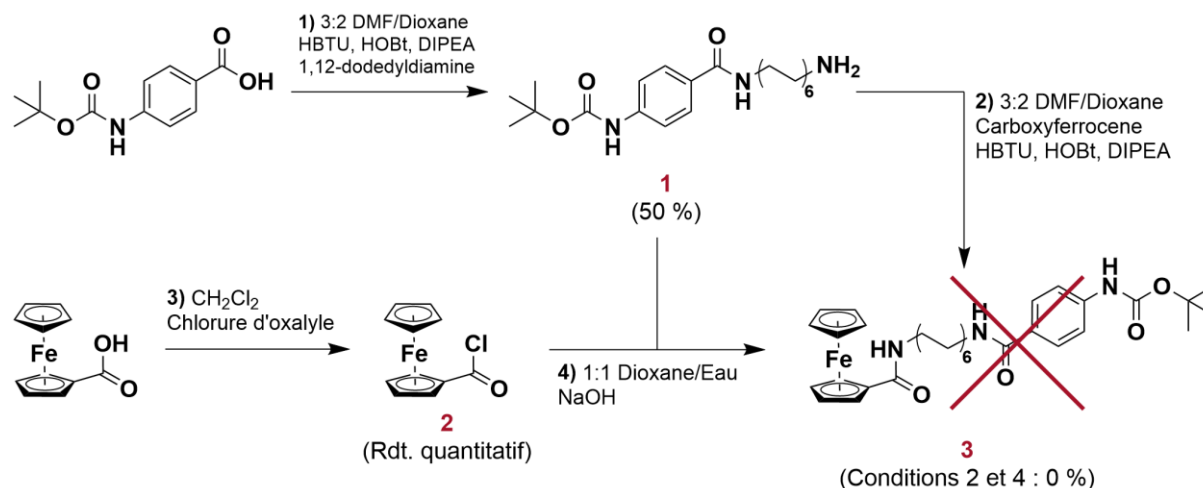


Figure II. 4. Voie de synthèse A pour l'obtention de $dC_{12}Fc$.

La première étape a pour objectif de coupler la chaîne diaminée centrale avec la fonctionnalité aniline protégée par un groupement tert-butoxycarbonyle (Boc), qui autorisera, après déprotection et diazotation, le greffage sur surface. La réaction utilisée étant un couplage peptidique, la présence du groupement Boc est nécessaire pour éviter la polymérisation des motifs. Cette étape repose sur la formation d'un ester activé réactif vis-à-vis de la chaîne 1,12-dodécyldiamine. Cet ester est formé par déprotonation de l'acide carboxylique puis réaction avec du (O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetraméthyluronium hexafluorophosphate (HBTU) et du 1-hydroxybenzotriazole (HOBT). Le produit 1 a été obtenu pur par simple précipitation, avec un rendement de 50%.

Le composé 1 a ensuite été engagé dans des réactions de couplage avec le ferrocène sous deux formes différentes : soit en présence de HBTU et HOBT (conditions identiques à celles utilisées pour l'étape 1), soit par réaction avec le chlorure d'acyle 2. Aucune de ces deux conditions n'a cependant permis d'obtenir un couplage entre le carboxyferrocène et le composé 1, la solubilité du produit 1 étant probablement un facteur limitant.

b. Voie de synthèse B

Suite aux difficultés rencontrées avec la première stratégie de synthèse (voie A), la voie B, déjà décrite dans la littérature, a été envisagée pour la synthèse de la molécule $dC_{12}Fc$ (Figure II. 5).¹⁸¹

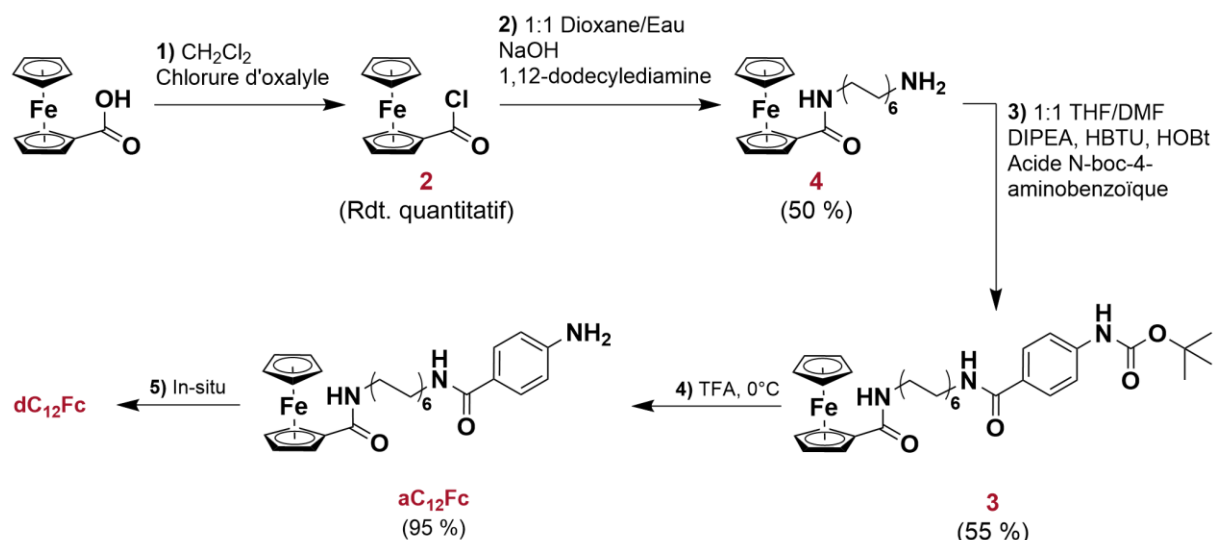


Figure II. 5. Voie de synthèse B pour l'obtention de dC_{12}Fc .

La première étape repose sur l'activation du carboxyferrocène par formation du chlorure d'acyle correspondant **2**. Ce chlorure d'acyle a ensuite été engagé dans une réaction avec la 1,12-dodecyl diamine en milieu basique pour mener au produit **4**. La diamine peut cependant réagir deux fois pour mener au produit symétrique non désiré portant deux groupements ferrocène. L'utilisation de conditions très diluées ainsi que d'un excès de diamine n'ont pas permis d'excéder un rendement de 50%.

La troisième étape permet d'introduire la fonctionnalité aniline protégée par un groupement Boc. Elle a été effectuée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour synthétiser le composé **1** (Figure II. 4). Le composé **3** a été obtenu, après purification, avec un rendement de 55%.

La quatrième étape, correspondant à la déprotection de l'aniline protégée par le groupement Boc, a été réalisée par action de l'acide trifluoroacétique (TFA) sur le composé **3**. Le mécanisme de déprotection implique seulement le rejet d'isobutylène et de CO_2 , cependant, l'action du TFA sur le squelette de la molécule implique sa dégradation et la formation de quelques sous-produits. L'abaissement de la température de réaction de 25°C à 0°C a permis de bloquer fortement cette dégradation et d'augmenter le rendement de cette étape de 70% à 95%. Finalement, le produit **aC₁₂Fc** a été obtenu avec un rendement global de 26%.

Les essais de diazotation du composé **aC₁₂Fc** en présence de nitrite de tert-butyle (dans le dichlorométhane ou le *N,N*-diméthylformamide) n'ont pas permis d'isoler le cation diazonium **dC₁₂Fc**. Quelles que furent les conditions utilisées (tBuONO 1,2 à 4,8 éq), les bruts réactionnels ne présentaient, sur les spectres de masse et RMN, aucun signe de la présence du diazonium. L'étude des propriétés électrochimiques en solution a donc été réalisée sur le

composé aC₁₂Fc puis le cation diazonium dC₁₂Fc a été formé in-situ, avant modification des électrodes.

2. Etude du composé aC₁₂Fc en solution

a. Comportement électrochimique

Le dichlorométhane, dans lequel aC₁₂Fc est très soluble, a été choisi pour caractériser le comportement électrochimique du ferrocène présent dans la molécule aC₁₂Fc (Figure II. 6).

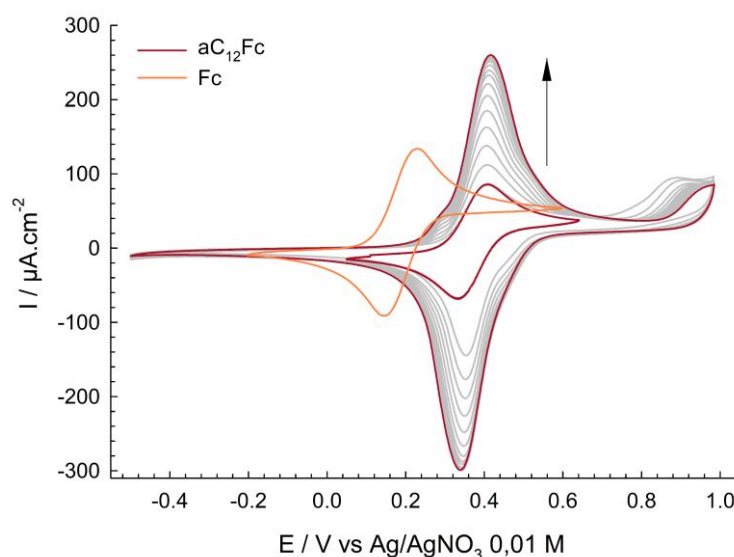


Figure II. 6. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de aC₁₂Fc 10⁻³ M et nBu₄NPF₆ 0,1 M dans le CH₂Cl₂ à 100 mV.s⁻¹.

La molécule aC₁₂Fc présente deux systèmes d'oxydation. Le moins anodique est centré à +0,35 V par rapport à Ag/AgNO₃ 0,01 M et est réversible. Sa position est cohérente avec l'oxydation du ferrocène nu, qui se situe vers +0,20 V. Ce potentiel est fonction des substituants portés par le ferrocène et de leur effet électronique inductif/mésomère ; un substituant donneur d'électrons a pour effet d'abaisser cette valeur et un accepteur de l'augmenter.¹⁸³ Le déplacement du potentiel d'oxydation du ferrocène de +150 mV vers les potentiels anodiques entre le ferrocène nu et la molécule aC₁₂Fc est donc cohérent avec la fonctionnalisation du ferrocène par un groupement électroattracteur amide lié par le carbone. La forme de ce système d'oxydation n'est pas impactée par la multiplication des cycles voltampérométriques sur la gamme +0,05 à +0,65 V.

En revanche le système Fc⁺/Fc est impacté par l'oxydation du second système électrochimique, localisé à +0,88 V et totalement irréversible à 100 mV.s⁻¹. Pour un cycle effectué entre -0,5 V et +1 V, le courant d'oxydation attribué au système ferrocène est plus faible que le courant observé lors de la réduction, au balayage retour ; on observe alors Q_{ox}(Fc) < Q_{red}(Fc⁺). Ce comportement paraît cohérent avec la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode.

Pour valider cette hypothèse, l'électrode ayant subi 15 cycles voltampérométriques entre -0,5 V et +1 V a été rincée, placée 2 min dans le bain à ultrasons et analysée dans une solution électrolytique (Figure II. 7).

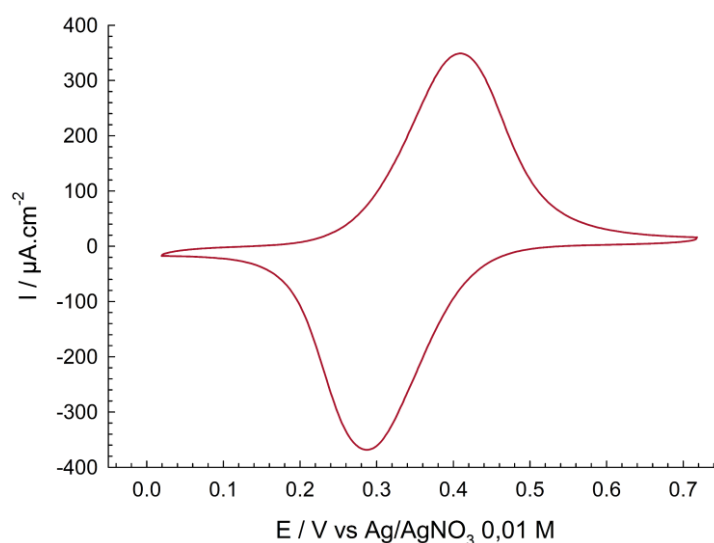


Figure II. 7. Voltampérogramme cyclique enregistré sur l'électrode de carbone vitreux utilisée lors de l'analyse précédente ; après passage aux ultrasons et rinçage dans CH_2Cl_2 . Analyse dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M, à 100 mV.s^{-1} .

Le voltampérogramme cyclique présente un système d'oxydation à 0,35 V. Ce signal est attribuable au système Fc^+/Fc immobilisé sur la surface. La valeur de concentration de surface en ferrocène est calculée à partir de la charge électrique échangée lors de cette étude selon la relation :

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (\text{I.1})$$

- Avec :
- **Q** la charge échangée durant l'oxydation du ferrocène, en Coulomb
 - **n** le nombre d'électrons échangés
 - **F** la constante de Faraday en C.mol^{-1}
 - **A** l'aire de l'électrode en cm^2
 - **Γ** la concentration de surface en mol.cm^{-2}

La concentration surfacique en ferrocène au sein du film formé par oxydation de l'amine de la molécule $a\text{C}_{12}\text{Fc}$ est de $50 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Ceci indique que le système d'oxydation de la molécule $a\text{C}_{12}\text{Fc}$ présent à +0,88 V (Figure II. 6) implique une immobilisation des motifs organiques. Ce phénomène est probablement dû à la formation d'un radical cation amine capable de réagir avec la surface pour s'y lier selon le mécanisme présenté en Figure II. 8.¹⁸⁴⁻

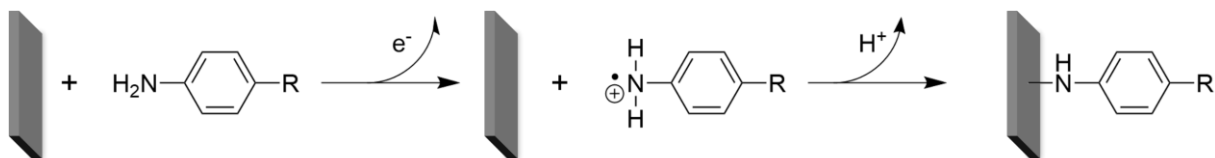


Figure II. 8. Mécanisme de fonctionnalisation de surfaces par oxydation d'arylamines.

Cette étude par voltampérométrie cyclique montre que la molécule aC₁₂Fc possède bien les fonctionnalités aniline et ferrocène.

b. Formation du diazonium

Les tentatives de synthèse du cation dC₁₂Fc n'ayant pas permis de l'isoler, ce dernier a été formé in-situ. Dans les études reportées, deux agents de diazotation sont généralement utilisés : le nitrite de sodium en milieu aqueux acide et le nitrite de tert-butyle (tBuONO) en milieu organique (Figure II. 9).

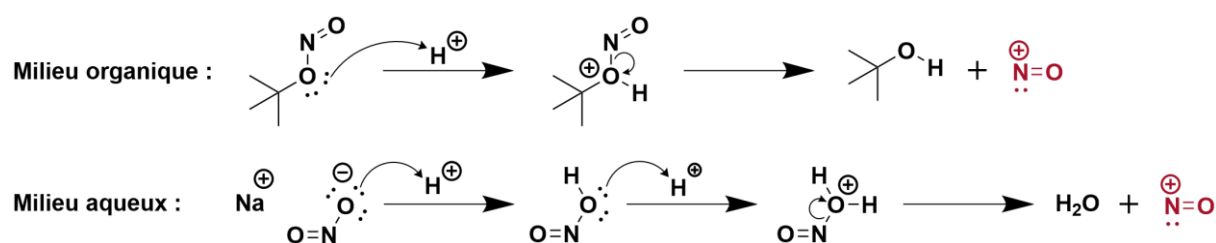


Figure II. 9. Génération in-situ de l'ion nitrosonium en milieux organique ou aqueux.

Ces deux voies mènent à la formation d'un cation nitrosonium (NO⁺) réagissant avec l'aniline pour former l'aryldiazonium. Pour des raisons de solubilité, la molécule aC₁₂Fc a été diazotée en condition organique par l'action de tBuONO dans le dichlorométhane.

Dans le but de suivre le processus de diazotation in-situ par spectroscopie d'absorption UV-visible, le spectre d'absorption du composé aC₁₂Fc a été enregistré (Figure II. 10).

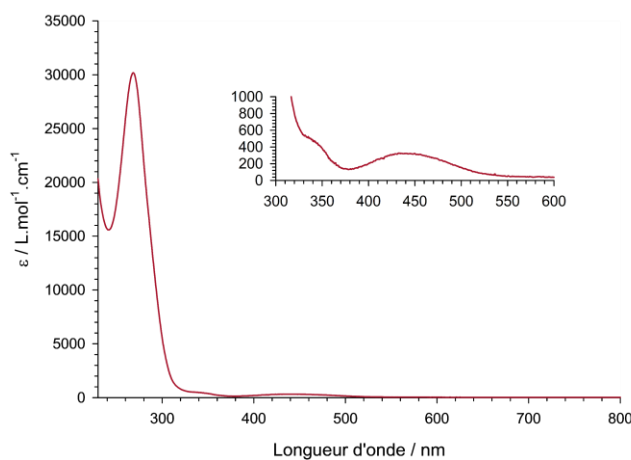


Figure II. 10. Spectre d'absorption UV-visible enregistré avec une solution de aC₁₂Fc à 4.10⁻⁵ M dans CH₂Cl₂. En encart, zoom sur la zone 300 à 600 nm.

Trois bandes sont observables sur ce spectre. La bande large entre 370 nm et 530 nm, ainsi que l'épaule à 350 nm, sont attribués aux transitions d-d du ferrocène.¹⁸⁷ La bande fine à 266 nm est attribuée à la transition π - π^* du groupement aniline.¹⁸⁸ La cinétique de diazotation de la molécule $aC_{12}Fc$ en présence de nitrite de tert-butyle a été suivie en étudiant l'évolution de cette dernière bande.

Les mesures ont été réalisées dans du dichlorométhane contenant l'électrolyte support nBu_4NPF_6 à 0,1 M pour se placer dans les conditions d'électroréduction du cation diazonium. La diazotation effectuée par action du tert-butyl nitrite étant caractérisée par une cinétique lente,^{189,190} cinq équivalents de nitrite de tert-butyle ont été utilisés (Figure II. 11).

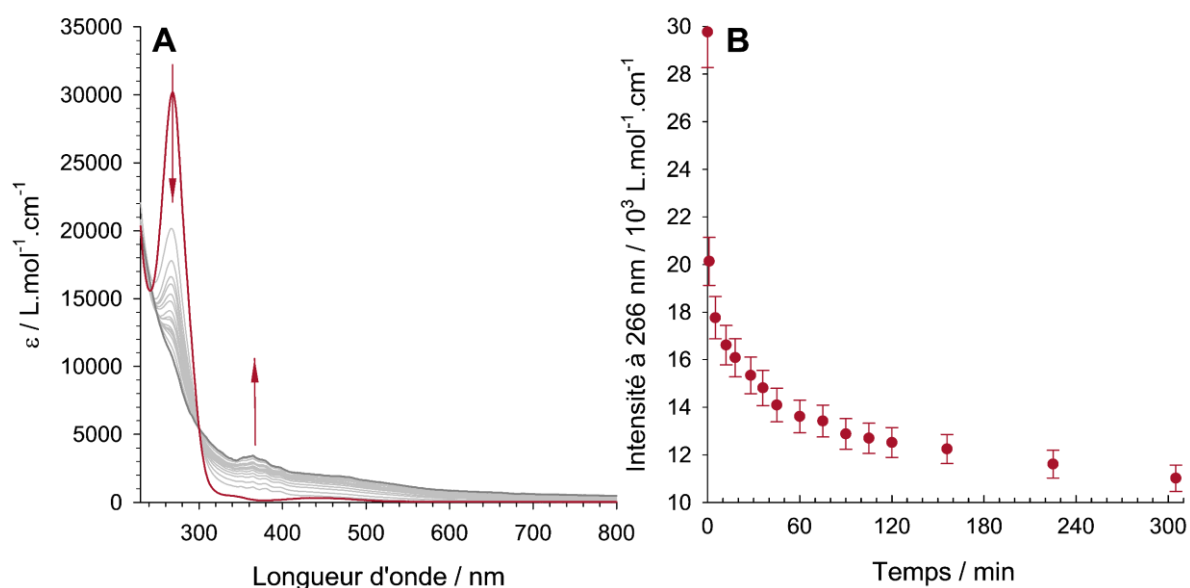


Figure II. 11. A. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution préparée par dilution (25 fois) d'un aliquot prélevé extemporanément, pour chaque spectre présenté (de 0 min en rouge à 305 min en gris foncé), dans une solution de $aC_{12}Fc$ 10^{-3} mol.L⁻¹, nBu_4NPF_6 10^{-1} mol.L⁻¹ et $tBuONO$ 5×10^{-3} mol.L⁻¹. B. Évolution de l'intensité du maximum d'absorption à 266 nm en fonction du temps de réaction.

Le suivi spectral de la réaction entre $aC_{12}Fc$ et $tBuONO$ montre une disparition rapide de la bande située à 266 nm et l'apparition d'une bande large entre 300 et 600 nm (Figure II. 11A). La présence d'un point isobestique à 300 nm, confirme la formation d'une seule espèce par action du nitrite de tert-butyle sur l'aniline.

L'intensité de la bande attribuée à l'aniline est réduite d'un tiers dès la première minute de réaction (Figure II. 11B). Au bout de 10 minutes, 70% des espèces $aC_{12}Fc$ sont diazotées, 0,7 mM de diazonium $dC_{12}Fc$ sont donc formés. Cette valeur de concentration est suffisante pour procéder à la fonctionnalisation des surfaces.¹⁹¹

L'utilisation d'une quantité supérieure d'équivalents de $tBuONO$ (*i.e.* 10 équivalents), a mené à la désactivation rapide des solutions de greffage, ceci rendant impossible la fonctionnalisation de surfaces.

3. Electrogreffage du composé dC₁₂Fc

La méthodologie que nous avons choisie de mettre en œuvre vise à synthétiser des films minces de 2,8 nm d'épaisseur environ dans le cas de molécules organisées verticalement (taille de la molécule dC₁₂Fc, calculée par mécanique moléculaire (MM2)). Dans le but d'obtenir la meilleure organisation possible des couches ; il paraît raisonnable au vu des épaisseurs attendues d'utiliser comme électrodes de travail des substrats qui ne possèdent pas une rugosité trop importante (tout en étant relativement simples à obtenir). Notre choix s'est orienté vers l'utilisation d'électrodes d'or déposé par PVD (Physical Vapor Deposition) dont le mode d'élaboration permet d'obtenir des substrats moins rugueux que ceux obtenus par polissage d'une électrode massive, de manière reproductible.

De plus les couches obtenues doivent pouvoir être comparées aux monocouches auto-assemblées élaborées sur ces mêmes substrats d'or et étudiées antérieurement au sein de notre groupe de recherche.

Ces électrodes ont été obtenues par évaporation préalable de chrome (5 nm) puis dépôt de 100 nm d'or. Ces surfaces conductives présentent une rugosité relativement faible (RMS = 0,8 nm, Figure II. 12).

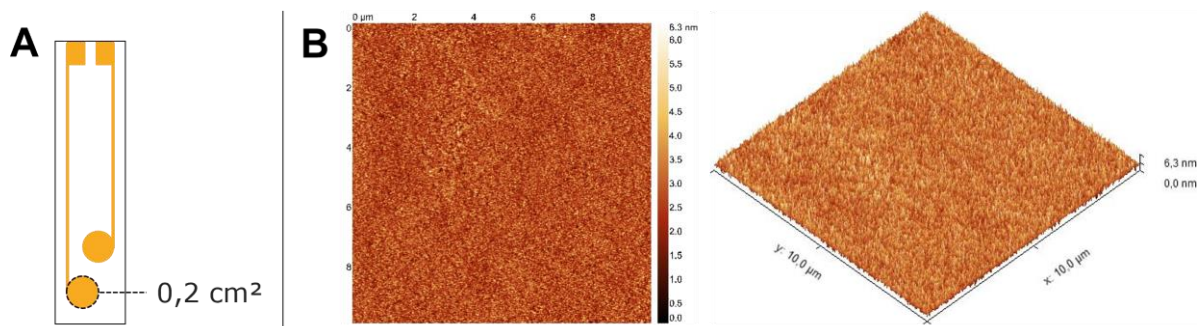


Figure II. 12. A. Schéma des électrodes d'or utilisées. B. Images AFM 10 x 10 µm enregistrées sur une électrode d'or PVD.

a. Électroréduction par voltampérométrie cyclique

Le comportement électrochimique du précurseur aC₁₂Fc a été étudié en présence de tBuONO pour identifier le potentiel de réduction du cation dC₁₂Fc et ainsi définir les conditions de réduction optimales pour fonctionnaliser les surfaces (Figure II. 13).

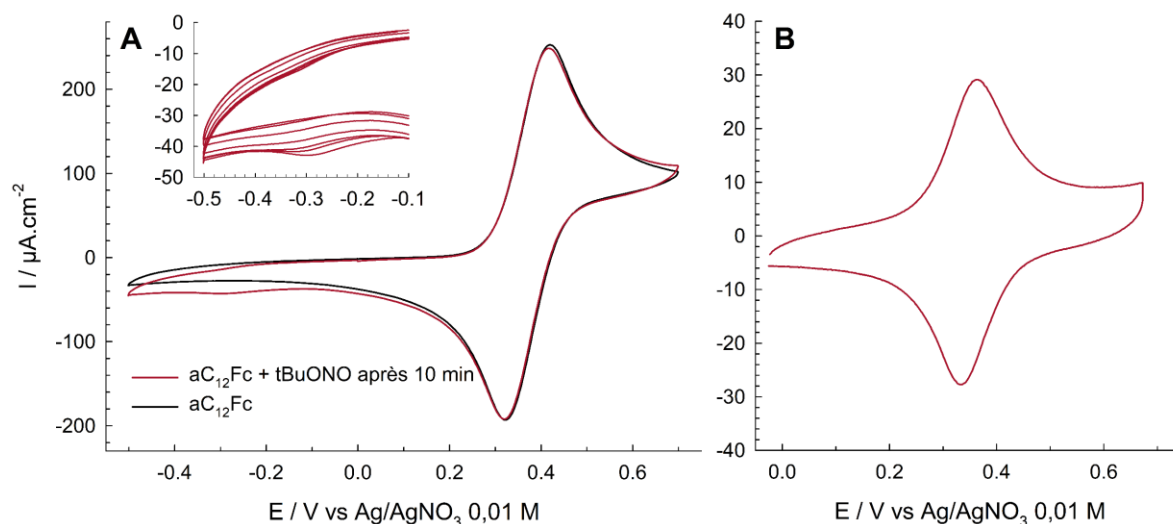


Figure II. 13. A. Voltampérométries cycliques enregistrées sur électrode d'or PVD dans une solution contenant la molécule $aC_{12}Fc$ à 10^{-3} M seule (**noir**) et après 10 minutes de diazotation par $tBuONO$ 5×10^{-3} M (**rouge**), dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **B.** Voltampérométrie cyclique enregistrée sur une électrode rincée avec CH_2Cl_2 et passée 2 minutes aux ultrasons après 15 cycles de voltampérométrie cyclique (en rouge, figure A), dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sur le voltampérométrie enregistrée dans la solution contenant la molécule $aC_{12}Fc$ en présence de $tBuONO$ (5 eq), une vague de réduction irréversible peu marquée apparaît autour de $-0,3\text{ V}$ (vs $Ag/AgNO_3$ 0,01 M). Son intensité diminue avec le nombre de cycles (encart Figure II. 13A). Cette vague est attribuée à la réduction du diazonium $dC_{12}Fc$ généré in-situ. L'analyse de l'électrode dans un milieu électrolytique montre un système d'oxydation à $0,35\text{ V}$, correspondant à l'oxydation du motif ferrocène immobilisé (Figure II. 13B). L'intégration de la charge a permis de calculer une valeur de concentration de surface de $3,5 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure II. 13B). En imaginant un empilement hexagonal compact sur une surface parfaitement plane et par assimilation des ferrocènes à des sphères de $6,6\text{ \AA}$ de diamètre, une valeur maximale de concentration de surface de $4,5 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été calculée.⁵⁷ Ce calcul ne prend pas en compte la rugosité des substrats.

Dans le but de jauger l'efficacité de ce greffage, la concentration surfacique obtenue par cette méthode a été comparée à celle obtenue sur une SAM préparée sur un substrat similaire. Pour ce faire, des surfaces d'or PVD ont été fonctionnalisées par un précurseur $FcC_{15}SH$, comportant une fonctionnalité thiol. Le comportement électrochimique de la SAM correspondante est présenté en Figure II. 14.

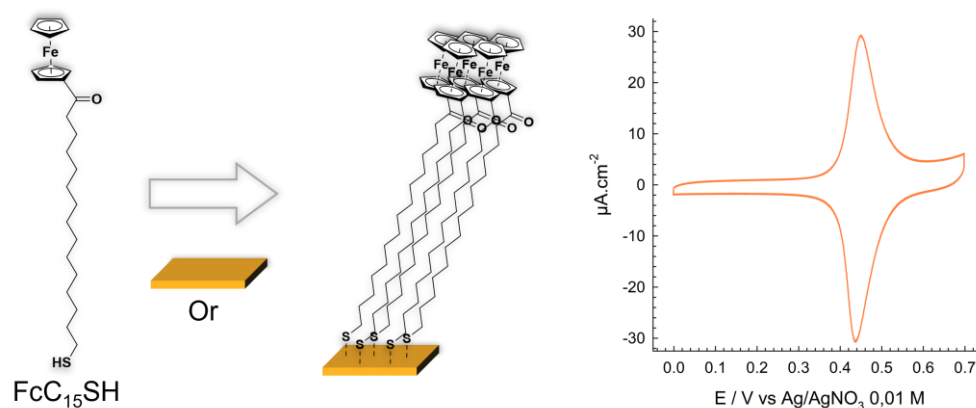


Figure II. 14. Fonctionnalisation d'une électrode d'or déposée par PVD, dans une solution de FcC_{15}SH 10^{-3} M dans le CH_2Cl_2 durant 7h. Le dépôt est ensuite rincé puis analysé par voltampérométrie cyclique ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M, CH_2Cl_2 , 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La charge mesurée pour le pic d'oxydation de cette SAM à fonctionnalité ferrocène correspond à une concentration de surface de 6×10^{-10} $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur cohérente avec celles rapportées dans la littérature.¹⁹² Bien que la fonction d'immobilisation (un aryle) soit plus encombrante dans le cas du dC_{12}Fc que dans le cas de la SAM, la valeur de concentration de surface de $3,5 \times 10^{-10}$ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenue par réduction électroinduite de dC_{12}Fc paraît faible. Au regard de ce qui est obtenu pour la monocouche auto-assemblée, la compacité des couches obtenues par réduction du cation dC_{12}Fc ne semble pas maximale. Le protocole de dépôt est donc perfectible.

b. Électroréduction à potentiel imposé

Le cation dC_{12}Fc a été électroréduit à différents potentiels durant 1h et les couches résultantes ont été analysées par voltampérométrie cyclique pour déterminer la quantité de ferrocène immobilisé (Figure II. 15).

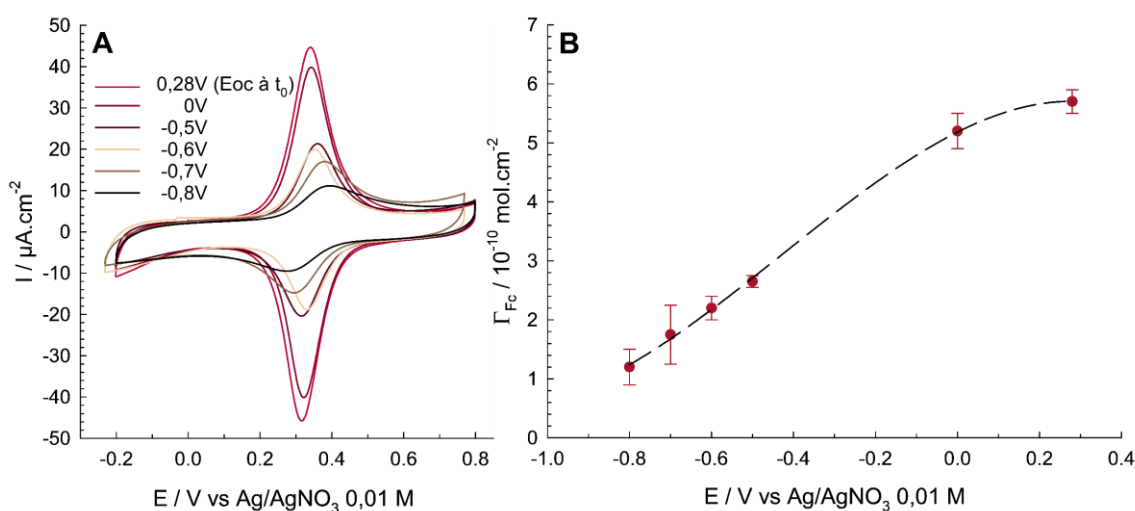


Figure II. 15. A. Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des électrodes d'or modifiées par chronoampérométrie d'une heure à différents potentiels dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M, aC_{12}Fc 10^{-3} M, $t\text{BuONO}$ 5×10^{-3} M (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). **B.** Évolution de la concentration de surface en ferrocène présent sur l'électrode en fonction du potentiel imposé en chronoampérométrie.

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des électrodes fonctionnalisées par chronoampérométrie à des potentiels réducteurs ($< 0 \text{ V}$) sont caractérisés par des systèmes redox présentant un écart pic à pic élevé ($54 \text{ mV} < \Delta E < 95 \text{ mV}$) et des concentrations de surface en ferrocène modérées ($< 3 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$). À l'inverse, l'imposition d'un potentiel nul ou anodique (valeur de l' E_{oc} à t_0 , avant imposition du potentiel) mène à des systèmes immobilisés présentant un écart pic à pic inférieur à 20 mV et à des concentrations de surface en ferrocène plus proches de celle obtenue pour une SAM de FcC_{15}SH ($> 5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette évolution de la concentration de surface en ferrocène est contre intuitive, l'imposition d'une force électromotrice plus importante devrait en effet mener à l'immobilisation d'une plus grande quantité de ferrocène grâce à la production plus soutenue des radicaux aryles.

Des études ont été menées pour étudier l'effet du temps de réduction sur le greffage à un potentiel réducteur de $-0,6 \text{ V}$ (Figure II. 16).

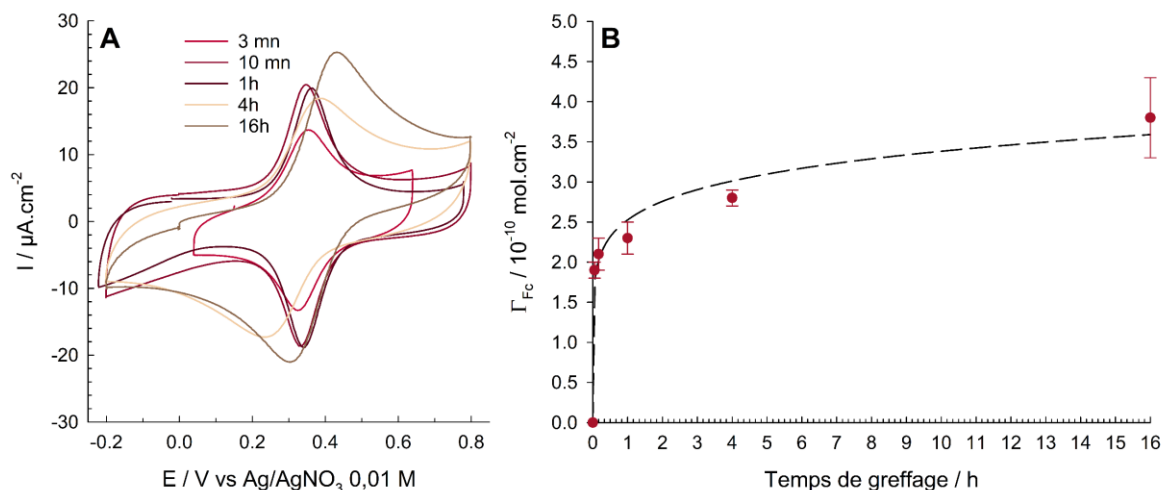


Figure II. 16. A. Voltampérogrammes cycliques obtenus sur des électrodes d'or modifiées par chronoampérométrie à $-0,6 \text{ V}$ pour différentes durées dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$, $a\text{C}_{12}\text{Fc}$ 10^{-3} M , $t\text{BuONO}$ $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). **B.** Évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction de la durée de d'électroréduction.

La charge associée au système redox du motif ferrocène immobilisé sur la surface augmente logiquement avec l'augmentation du temps de greffage (Figure II. 16A). Le système est caractérisé par de faibles valeurs de largeur à mi-hauteur (105 mV) et d'écart pic à pic (25 mV) pour des temps de greffage courts. En revanche, ces valeurs augmentent pour des temps d'électroréduction plus longs et une dissymétrie apparaît sur les voltampérogrammes. Pour un greffage de 16 h , la largeur à mi-hauteur atteint une valeur élevée (200 mV), caractéristique de dépôts hétérogènes, présentant une multitude de populations de ferrocènes immobilisés caractérisés par différents environnements chimiques. L'écart pic à pic augmente également jusqu'à 120 mV , le transfert électronique est donc plus difficile.

La concentration de surface en ferrocène augmente en fonction du temps de greffage jusqu'à atteindre une valeur limite de $3,8 \pm 0,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (Figure II. 16B). L'imposition d'un potentiel réducteur ne permet donc pas d'atteindre des valeurs de concentration de surface en ferrocène équivalentes à celles obtenues à faible force électromotrice et donne accès à des couches qui semblent plus résistives et plus hétérogènes.

4. Réduction spontanée du diazonium dC₁₂Fc

Les expériences d'électrogreffage ont montré que la concentration de surface obtenue par imposition d'un potentiel proche du potentiel à circuit ouvert de l'électrode était supérieure à celle obtenue par imposition d'un potentiel réducteur. L'immobilisation de dC₁₂Fc sur électrode d'or a donc été menée par réduction spontanée (sans induction de potentiel) du diazonium.

a. Caractérisation électrochimique des dépôts

Des électrodes d'or ont été immergées dans une solution de dichlorométhane contenant 1 mM de dC₁₂Fc pour réaliser le greffage spontané de la molécule. Après immersion, les électrodes ont été rincées au dichlorométhane puis immergées dans un bain contenant ce même solvant sous ultrasons pendant 2 min dans le but de désorber les espèces non spécifiquement liées à l'électrode. Les électrodes modifiées ont ensuite été analysées par voltampérométrie cyclique (Figure II. 17).

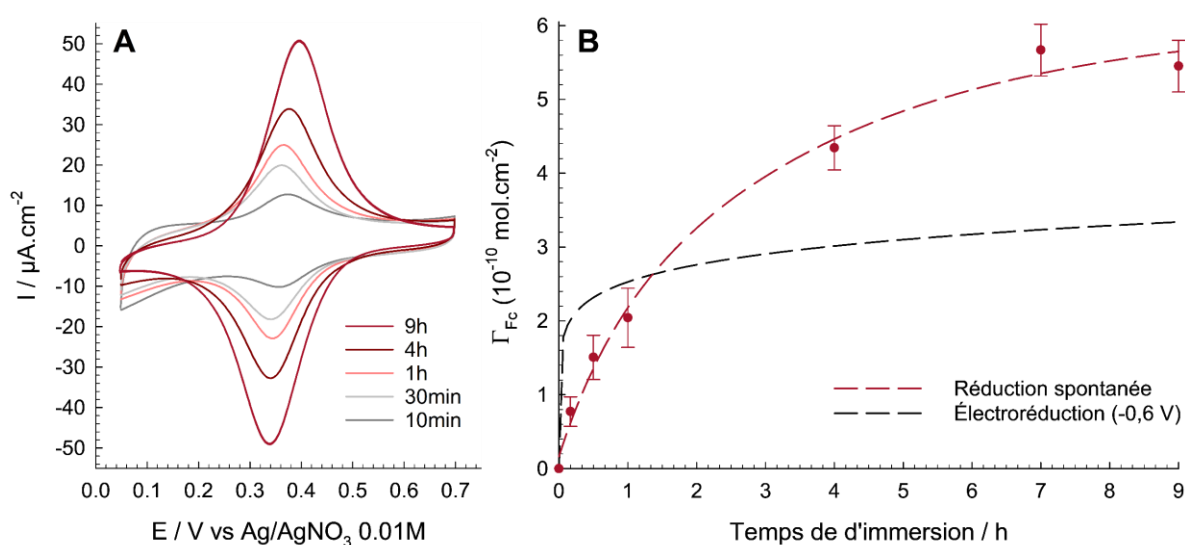


Figure II. 17. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes d'or PVD fonctionnalisées par dC₁₂Fc pendant différents temps (CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M, 100 mV.s⁻¹). **B.** Évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du temps d'immersion des électrodes.

Les voltampérogrammes cycliques présentent un système d'oxydation réversible à +0,35 V, attribué au système Fc⁺/Fc et permettant de calculer la quantité de C₁₂Fc immobilisés (Figure II. 17A). La concentration de surface augmente avec le temps d'immersion de l'électrode dans la solution jusqu'à atteindre une valeur maximale de $5,5 \pm 0,3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ après 9h de greffage (Figure II. 17B). En comparaison, le greffage électroinduit permet d'atteindre une

concentration maximale en ferrocène plus rapidement, mais cette dernière est bien plus faible (*i.e.* $3,8 \pm 0,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$).

On constate que l'écart de potentiel pic à pic croît avec la concentration de surface (14 mV à $0,8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ et 58 mV à $5,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$). Cette augmentation est attribuable à une diffusion de l'électrolyte moins efficace au sein des couches les plus épaisses et/ou denses.

Il est à noter qu'un temps de greffage plus long ne mène pas à une concentration surfacique en ferrocène plus élevée. La concentration de surface obtenue pour les couches formées à partir de la molécule dC₁₂Fc concorde avec les valeurs de concentration de surface obtenues au sein de monocouches auto-assemblées de dérivés ferrocène FcC₁₅SH. Le processus de greffage par réduction spontanée de dC₁₂Fc semble donc être auto-limité à la formation d'une couche contenant des fonctionnalités ferrocène en quantités similaires à celles mesurées sur une monocouche.

Selon la vitesse de transfert électronique ou la vitesse de migration de l'électrolyte à travers la couche organique formée, certaines espèces redox peuvent être silencieuses à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . L'estimation de la concentration de surface basée sur le calcul de la charge échangée au cours de l'oxydation du ferrocène est donc insuffisante pour conclure qu'un dépôt se limite à une monocouche. L'enregistrement de voltampérogrammes cycliques sur une large gamme de vitesses permet de caractériser cette dynamique et obtenir une image plus fine de l'électroactivité des films, et donc de leur structuration (Figure II. 18A). La Figure II. 18B présente l'évolution du logarithme du courant en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Dans le cas de d'électrodes modifiées et donc d'une sonde redox confinée à la surface, le courant de pic suit la relation II.2 :

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (\text{II. 2})$$

- Avec :
- **R** la constante universelle des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 - **T** la température en K
 - **v** la vitesse de balayage en V.s^{-1} (avec $V = \text{J.C}^{-1}$)

Le courant de pic caractéristique du système immobilisé doit donc, pour une concentration surfacique donnée, varier proportionnellement à la vitesse de balayage. L'introduction de logarithmes permet d'obtenir une représentation linéaire dont le coefficient directeur permet d'évaluer l'électroactivité de films lorsque la vitesse de balayage évolue. Lorsque l'électroactivité d'un film est indépendante de la vitesse de balayage, la droite représentant $\log(i_p) = f(\log(v))$ présente un coefficient directeur de 1 (en pointillé Figure II. 18B). Cette

idéalité est souvent atteinte dans le cas de monocouches électroactives où le transfert électronique et les flux d'électrolyte sont rapides. Dans le cas d'un film seulement partiellement électroactif à haute vitesse de balayage, la pente obtenue est inférieure.

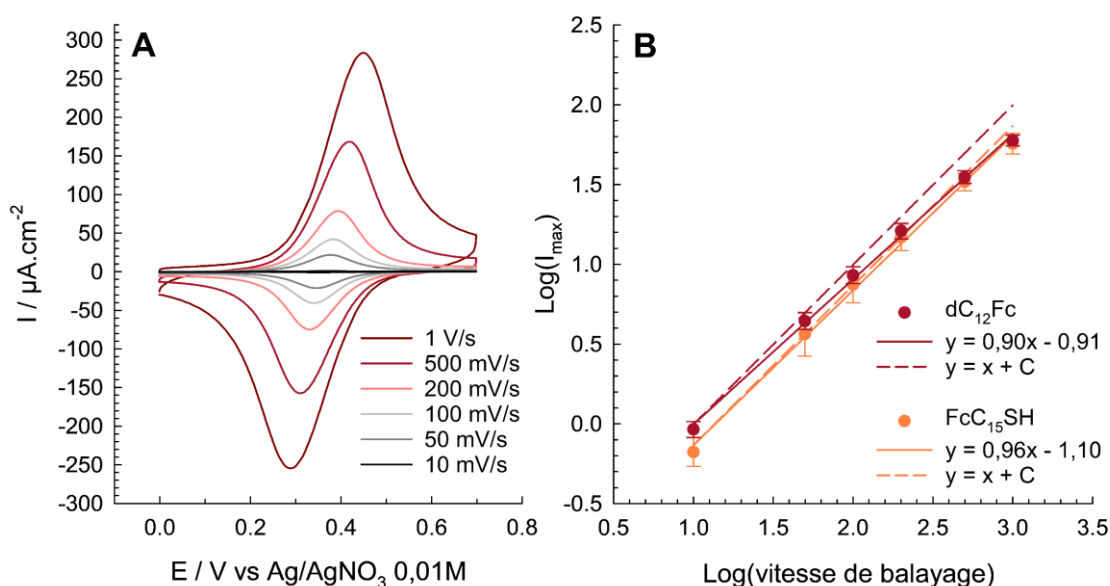


Figure II. 18. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées par greffage spontané de $dC_{12}Fc$ (durant 9h), en fonction de la vitesse de balayage, de 10 à 1000 $mV.s^{-1}$. **B.** Représentation du logarithme du courant maximum d'oxydation en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. En pointillé, la droite théorique correspondant à une couche totalement électroactive quel que soit la vitesse de balayage.

Le courant de pic augmente avec l'accroissement de la vitesse de balayage (Figure II. 18A). Lorsque la vitesse de balayage croît, la vitesse de transfert électronique devient limitante, l'écart pic à pic augmente donc.

Pour une couche obtenue à partir de $dC_{12}Fc$ (9h d'immersion), la droite $\text{Log}(I_{\text{max}}) = f(\text{Log}(v))$ obtenue possède un coefficient directeur de 0,9, donc proche de la valeur théorique. Les mêmes analyses, conduites sur des SAMs de dérivés ferrocène, ont également donné une valeur proche de 1 (0,95, Figure II. 18B). L'électroactivité des films formés par réduction spontanée du composé $dC_{12}Fc$ se rapproche donc du comportement d'une monocouche auto-assemblée.

Malgré une cinétique de greffage plus lente que lors d'une réduction électroinduite, les matériaux obtenus par réduction spontanée de $dC_{12}Fc$ sur or présentent une plus grande quantité de ferrocènes immobilisés. De plus, cette voie de greffage donne lieu à des systèmes redox immobilisés caractérisés par des signaux plus proches de ceux qui sont théoriquement attendus (écart pic à pic plus faibles et FWHM plus proches de 90 mV) que pour les systèmes obtenus par électroréduction. Ce mode opératoire a donc été choisi pour la suite des études impliquant l'utilisation de $dC_{12}Fc$.

b. Caractérisation par scratching AFM

La caractérisation par AFM, notamment via la méthode du scratching,¹⁹³ permet de déterminer l'épaisseur d'un dépôt organique. Pour avoir une mesure précise et fiable de l'épaisseur, la rugosité des substrats doit cependant être extrêmement faible. Les substrats d'or élaborés par PVD (RMS = 0,8 nm) présentent une rugosité de surface non négligeable par rapport à l'épaisseur d'une monocouche ce qui est incompatible avec l'obtention d'une précision de mesure subnanométrique. Pour ces expériences, des surfaces de PPF (Pyrolized Photoresist Film) ont été préparées (Figure II. 19).

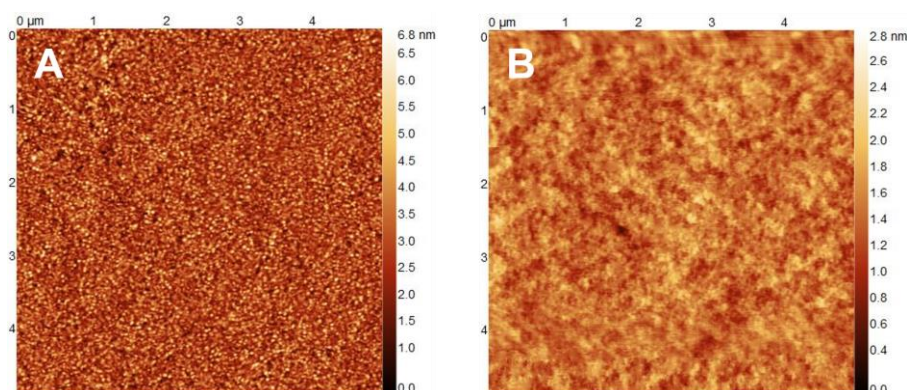


Figure II. 19. A. Image AFM 5 x 5 μm enregistrée sur une surface d'or nue élaborée par PVD. B. Image enregistrée dans les mêmes conditions sur une surface de PPF nue.

Ces surfaces de carbones, obtenues par spincoating d'une résine photosensible sur wafer de silicium puis pyrolyse progressive en milieu réducteur jusqu'à 1100°C, présentent une rugosité extrêmement faible, typiquement inférieure à 0,3 nm. Des mesures de conductivité et des analyses par spectroscopie Raman ont montré que ces surfaces sont composées de domaines graphitiques présentant des caractéristiques et une réactivité électrochimique analogues à celles du carbone vitreux.¹⁹⁴ Pour un même protocole de fonctionnalisation (9h d'immersion des surfaces dans une solution de dC_{12}Fc à 10^{-3} M dans CH_2Cl_2), les valeurs de concentration de surface obtenues sur les substrats PPF sont inférieures à celles obtenues sur des substrats d'or PVD ($3,9 \times 10^{-10}$ mol. cm^{-2} au lieu de $5,5 \times 10^{-10}$ mol. cm^{-2}). Cette variation de la concentration de surface est décrite dans la littérature et attribuée à la différence de rugosité entre les surfaces. En l'occurrence, la rugosité du PPF est inférieure à celle des surfaces d'or élaborées par PVD, sa surface réelle est donc plus proche de sa surface géométrique,^{195,196} il est donc normal d'y immobiliser moins d'espèces.

D'un point de vue expérimental, l'analyse par scratching AFM se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la pointe AFM est utilisée en mode contact pour « creuser » un sillon dans le dépôt organique jusqu'au substrat. Ce même sillon est ensuite imagé perpendiculairement en mode « tapping » pour mesurer la différence de niveau entre le substrat et la surface du

dépôt. La Figure II. 20 présente les résultats obtenus par analyse d'une surface de PPF modifiée par réduction spontanée de dC₁₂Fc.

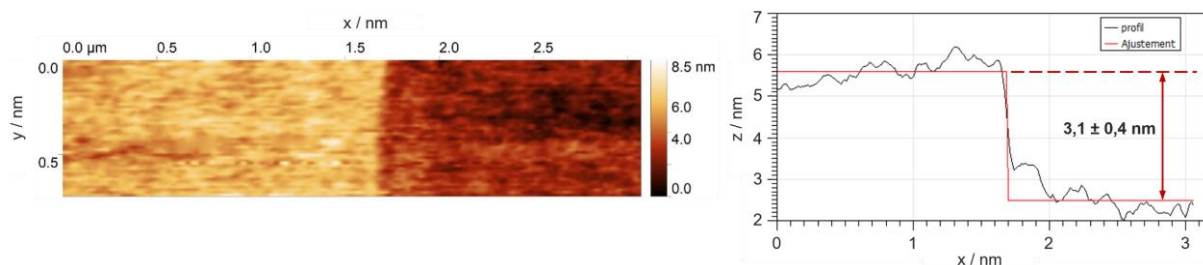


Figure II. 20. Mesure de l'épaisseur, par scratching AFM, d'une couche formée sur une surface PPF fonctionnalisée par greffage spontané de dC₁₂Fc pendant 9h (formé in-situ à partir de aC₁₂F 1 mM + tBuONO 5 mM dans CH₂Cl₂).

Une épaisseur moyenne de film de $3,1 \pm 0,4$ nm a été estimée à partir des mesures. Cette valeur est cohérente avec la taille de la molécule immobilisée en position verticale (2,8 nm, calculée par mécanique moléculaire (MM2)). Ces résultats concordent avec les résultats des expériences voltampérométriques et démontrent sans ambiguïté la limitation stricte de la croissance à des films de C₁₂Fc de type monocouche.

c. Caractérisation par XPS

Des mesures par spectroscopie photoélectronique X ont été menées pour sonder la composition des films de motifs C₁₂Fc et compléter la caractérisation du greffage. Des électrodes d'or PVD ont été fonctionnalisées par réduction spontanée de dC₁₂Fc puis analysées.

En résumé, les rayons X utilisés lors des mesures provoquent l'expulsion d'électrons de cœur d'éléments présents dans les 5 à 10 nm externes du matériau.¹⁹⁷ La mesure de l'énergie cinétique résultante de ces électrons permet de calculer leur énergie de liaison initiale et donc d'identifier les atomes sources. Il est possible d'obtenir la composition d'un échantillon en fonction de l'intégration relative des différents signaux obtenus car leur aire augmente linéairement avec la quantité d'espèces sondées.

S'agissant des surfaces d'or fonctionnalisées par réduction de dC₁₂Fc, un premier spectre « large » nous a permis de localiser les cinq zones correspondant aux éléments présents dans la couche : le fer (708 – 728 eV), l'oxygène (532 eV), l'azote (400 eV), le carbone (284-288 eV) et l'or (84-88 eV).

L'enregistrement de spectres sur une zone restreinte, permet d'accéder à une quantification plus fine des énergies pour chaque élément, et ainsi d'identifier leurs degrés d'oxydation au sein du matériau (Figure II. 21).

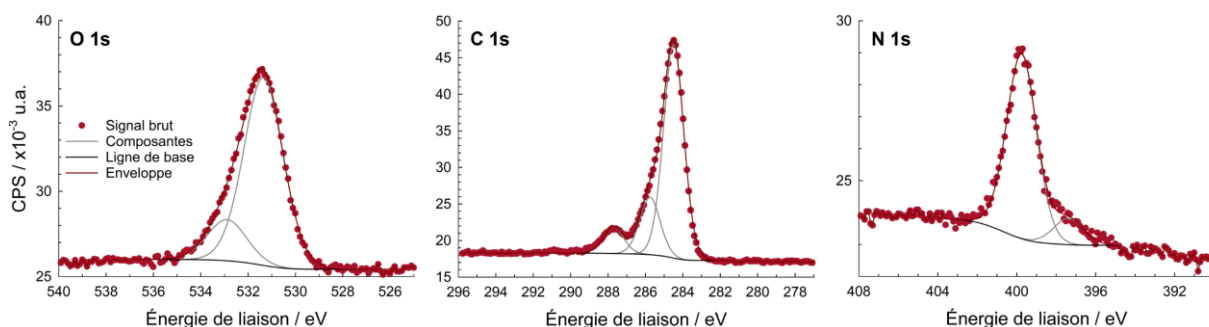


Figure II. 21. Spectres XPS de zone, haute résolution de l'oxygène 1s, du carbone 1s et de l'azote 1s, enregistrés sur une électrode d'or fonctionnalisée par réduction spontanée de $dC_{12}Fc$ durant 7h (formé in-situ à partir de $aC_{12}Fc$ 1 mM + $tBuONO$ 5 mM dans le CH_2Cl_2).

Le signal du carbone comporte trois composantes : une pour le carbone réduit à 284,5 eV attribué aux méthylènes, phényles, cyclopentadiènes du motif $C_{12}Fc$ et aux différentes pollutions adsorbées, une seconde à 285,9 eV pour le carbone légèrement oxydé situé à proximité des groupements CO attracteurs du motif et une dernière à 287,9 eV attribuable aux carbones des groupements carbonyles. Le signal de l'oxygène présente également deux composantes au lieu d'une seule attendue pour les amides du motif $C_{12}Fc$, la composante située à 533 eV est attribuée à de l'eau ou de l'oxygène moléculaire adsorbé et celle à 531,5 eV, plus intense, est attribuable aux oxygènes présents dans les groupements amide. L'azote observé ici appartient soit aux liaisons amides des motifs $C_{12}Fc$, soit à des ponts azoïques présents dans le film.¹⁹⁸ La pollution à l'azote est quant à elle généralement mineure.¹⁹⁸

La Figure II. 22 présente les spectres haute résolution des atomes plus lourds que sont l'or et le fer.

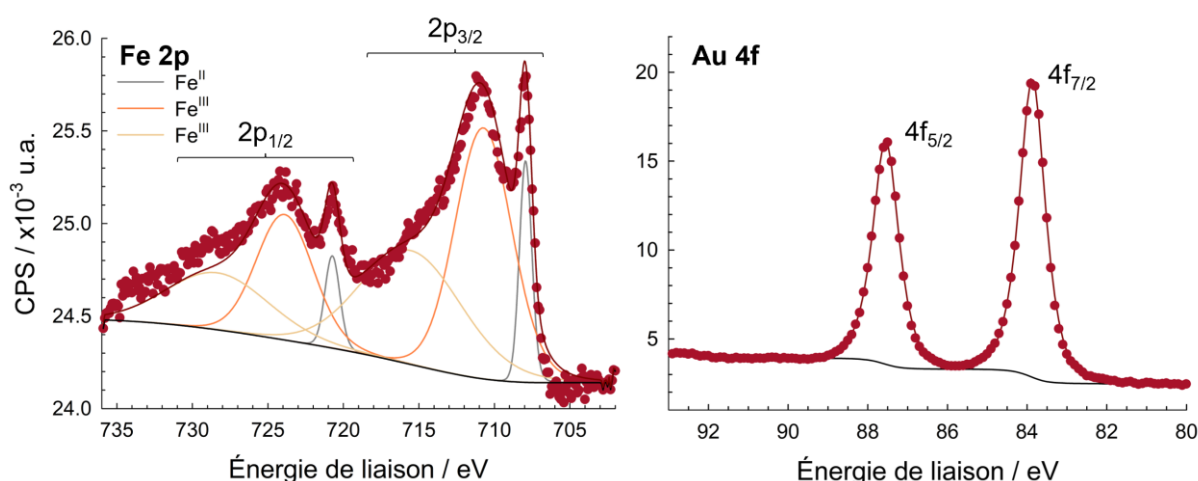


Figure II. 22. Spectres XPS de zone haute résolution du fer 2p et de l'or 4f, enregistrés sur une électrode d'or fonctionnalisée par réduction spontanée de $dC_{12}Fc$ durant 7h (formé in-situ à partir de $aC_{12}Fc$ 1 mM + $tBuONO$ 5 mM dans le CH_2Cl_2).

La dégénérescence des niveaux d'énergie des électrons 4f de l'or (en niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$) fait apparaître deux pics, de rapport d'intensités 4/3. L'épaisseur sondée par les rayons X étant

fixe dans des conditions données, l'intensité de ces pics nous informe sur l'épaisseur relative du dépôt organique.

Le signal du fer est également un doublet $2p_{1/2}/2p_{3/2}$ de rapport d'intensité 1/2. Le spectre est ici composé de trois couples de pics : 708,0 et 720,7 eV pour Fe^{II} ,¹⁹⁹ 710,8 et 724,0 eV pour Fe^{III} .²⁰⁰ Dans le cas du Fe^{III} , l'électron expulsé par les rayons X entre en interactions avec les électrons libres de la couche de valence. Ce phénomène est responsable du « multiplet splitting » induisant l'étalement du pic. Pour ajuster le signal du Fe^{III} il est donc nécessaire d'ajouter une troisième paire de composante à 715,7 et 728,5 eV.²⁰¹

La décomposition de ces spectres en différentes composantes puis leur intégration permet de calculer les pourcentages atomiques de chaque élément présent dans les échantillons (Tableau II. 1).

Tableau II. 1. Pourcentages atomiques mesurés sur des surfaces d'or PVD modifiées et sur le précurseur aC₁₂Fc.

	O	C	Au	N	Fe	N/Fe
Surface C₁₂Fc	13.39	73.35	1.96	8.78	2.50	3.5
Poudre aC₁₂Fc	7.86	85.79	∅	4.98	1.37	3.6

Comme présenté dans la partie bibliographique, il est démontré que l'utilisation de la chimie des aryldiazoniums mène à l'immobilisation de groupement aryles via l'établissement d'une liaison Au-C ou d'un pont azoïque. Dans le cas d'une couche composée exclusivement de molécules liées par une liaison Au-C, le ratio N/Fe est de 2/1 (deux atomes d'azote des liaisons amide). Dans le cas limite d'une couche composée de molécules immobilisées exclusivement via des ponts azoïques, ce ratio se porte à 4/1. Les calculs réalisés à partir des résultats obtenus conduisent à un ratio de 3.5/1 dans le cas d'une couche obtenue sur or par réduction spontanée de dC₁₂Fc durant 7h. Cela pourrait donc correspondre à un dépôt comprenant 75% de motifs liés par l'établissement d'un pont azoïque.

Dans le cas de la poudre de aC₁₂Fc, le ratio N/Fe devrait être de 3/1 (deux liaisons amides et groupement aniline). Il est ici de 3,6/1. Au vu des caractérisations par RMN et spectrométrie de masse, l'hypothèse d'une anomalie de synthèse est très peu probable. Cette différence entre résultats expérimentaux et théorie est donc attribuable à une incertitude liée à la détermination de la quantité de fer.

d. Stabilité des couches formées

L'avantage majeur des couches déposées par réduction d'aryldiazonium réside dans leur stabilité. Il est donc nécessaire de vérifier que les dépôts C₁₂Fc, en plus de posséder une électroactivité proche de celle des SAMs, possèdent également une stabilité plus élevée. Pour le démontrer, la stabilité électrochimique d'un dépôt de C₁₂Fc a été comparée à celle d'une

SAM élaborée à partir de FcC_{15}SH . La Figure II. 23A présente les voltampérogrammes enregistrés sur une SAM et sur un dépôt C_{12}Fc . L'évolution du taux de recouvrement calculé à partir de ces analyses est exposée sur la Figure II. 23B en fonction du nombre de cycles enregistrés par voltampérométrie cyclique.

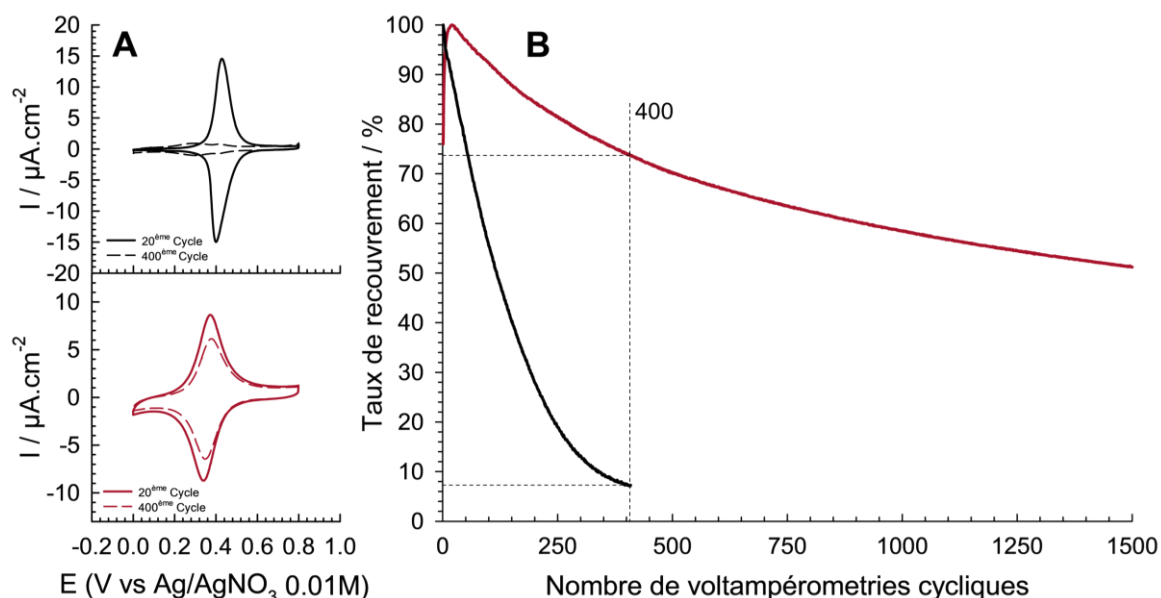


Figure II. 23. A. 20^{ème} (trait plein) et 400^{ème} (trait pointillé) voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode d'or fonctionnalisée par FcC_{15}SH (haut) et dC_{12}Fc (bas). Les concentrations de surfaces mesurées étaient respectivement de $6,1$ et $4,9 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. **B.** Évolution du pourcentage de ferrocène sur la surface en fonction du nombre de cycles à 100 mV.s^{-1} dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ pour une couche obtenue à partir de dC_{12}Fc et une SAM préparée à partir de FcC_{15}SH .

Les voltampérogrammes de la Figure II. 23A présentent tous deux le système d'oxydation du ferrocène entre $+0,35$ et $+0,4 \text{ V}$. La forme des signaux diffère selon le type de film formé. Le système Fc^+/Fc enregistré sur la SAM présente une largeur à mi-hauteur plus faible que celle observable pour les ferrocènes immobilisés par réduction d'aryldiazonium (75 mV contre 120 mV). Cette différence est due à une organisation différente des deux couches sur la surface d'or.

Dans le but d'estimer la stabilité électrochimique du ferrocène immobilisé, des cycles successifs d'oxydation ont été réalisés. La concentration de surface a ensuite été déterminée en intégrant, pour chaque cycle, le pic d'oxydation (Figure II. 23B). Dans le cas de la SAM préparée à partir du dérivé FcC_{15}SH , on observe une chute rapide du signal voltampérométrique, qui devient nul au 400^{ème} cycle. Les surfaces modifiées par réduction de dC_{12}Fc montrent une baisse bien plus limitée du signal du ferrocène. Par comparaison, après 400 cycles, 74% de l'électroactivité initiale est conservée et après 3600 cycles, la concentration de surface calculable par électrochimie est encore de 33% de la valeur initiale.

Dans l'optique d'évaluer la stabilité des électrodes d'or fonctionnalisées face à l'environnement extérieur, celles-ci ont été conservées plusieurs jours dans différents milieux. Les électrodes

ont été analysées par voltampérométrie cyclique à intervalles réguliers pour mesurer la décroissance du signal (Figure II. 24).

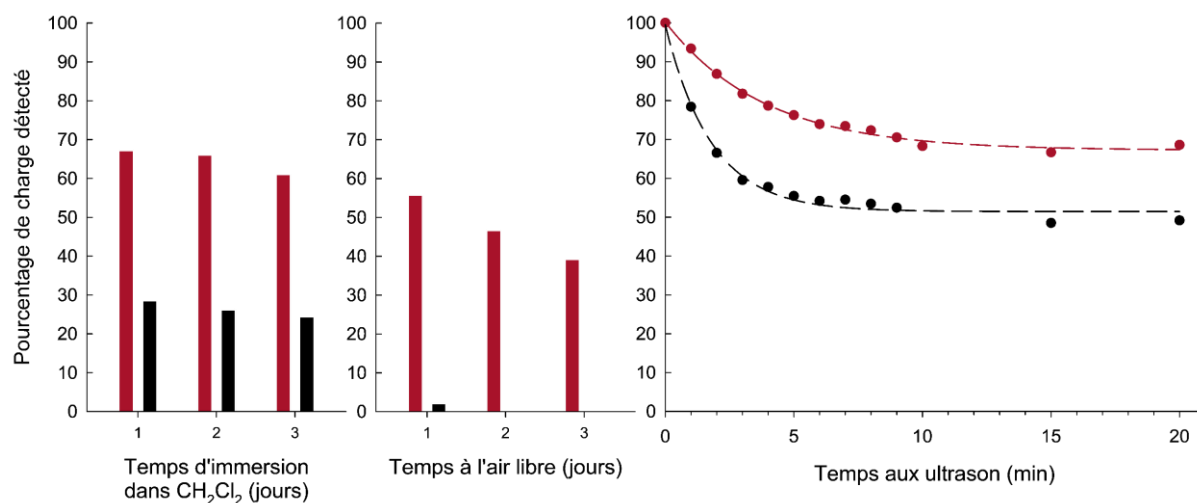


Figure II. 24. Évolution de l'électroactivité du ferrocène présent sur la surface en fonction du temps de séjour des électrodes fonctionnalisées dans différents milieux. Pour une surface obtenue à partir de **dC₁₂Fc** et une SAM faite à partir de **FcC₁₅SH**. Analyse des systèmes ferrocène par voltampérométrie cyclique dans CH₂Cl₂ nBu₄NPF₆ 0,1 M.

Trois tests ont été effectués : une immersion des électrodes dans le dichlorométhane, une exposition des électrodes à l'air libre et une stimulation des électrodes par ultrason dans le dichlorométhane. Dans le dichlorométhane et pour une couche élaborée par réduction de cations diazonium, 30% des espèces immobilisées ne sont plus détectées par voltampérométrie cyclique après une journée d'immersion contre 70% pour la SAM. Les deux couches perdent ensuite 2 à 4% d'électroactivité par jour. À l'air libre la chute d'électroactivité est légèrement plus rapide pour la couche de C₁₂Fc que dans le dichlorométhane. En revanche, seule 2% de l'électroactivité de la SAM est conservée après une seule journée, le système disparaît ensuite totalement après deux jours. Exposés aux ultrasons, les électrodes modifiées subissent une perte d'électroactivité en moins de dix minutes. Les valeurs se stabilisent ensuite autour de 70% d'électroactivité pour le dépôt C₁₂Fc contre 50% pour la SAM. Comme attendu au regard de la littérature,^{35,36,202} cette série d'expérience montre clairement que les surfaces préparées par réduction de sels d'aryldiazonium sont bien plus stables que les monocouches auto-assemblées.

Il a été démontré que dans le cas des monocouches auto-assemblées, la disparition des systèmes électrochimiques était due à une désorption des molécules redox.²⁰³ Cette désorption est accélérée par le balayage des potentiels. À contrario, la liaison étant covalente dans le cas des couches déposées par réduction de cations diazonium, la disparition du système électrochimique est probablement due à une désactivation progressive des sondes redox par réaction avec le milieu d'étude. Le caractère électrophile du ferrocénium et plus spécifiquement du fer^{III} lui permet notamment de réagir avec des nucléophiles tels que :

H_2O ,²⁰⁴ HO^- , ou les halogénures.²⁰⁵ L'oxygène peut également s'additionner sur les cyclopentadiènes complexant le ferrocène.²⁰⁶ Ces réactions mènent à un échange de ligand (cyclopentadiène - soluté) et donc à une séparation entre le fer et les cyclopentadiènes. Dans le cas du motif C_{12}Fc , cette séparation impliquerait donc un départ du fer en solution et une perte d'électroactivité.

III. Investigation sur l'origine du contrôle de l'épaisseur

1. Réduction assistée par un réducteur chimique

L'hypothèse principale pour expliquer l'obtention d'un film de type monocouche par réduction de dC_{12}Fc est l'impossibilité, une fois la première couche C_{12}Fc déposée, d'opérer un transfert électronique entre l'électrode et les entités en solution (Figure II. 25). Ce phénomène implique la chute de la production de radicaux, ce qui stoppe la croissance du film au stade de la monocouche. Pour vérifier cette hypothèse, un agent réducteur a été ajouté à la solution de greffage.

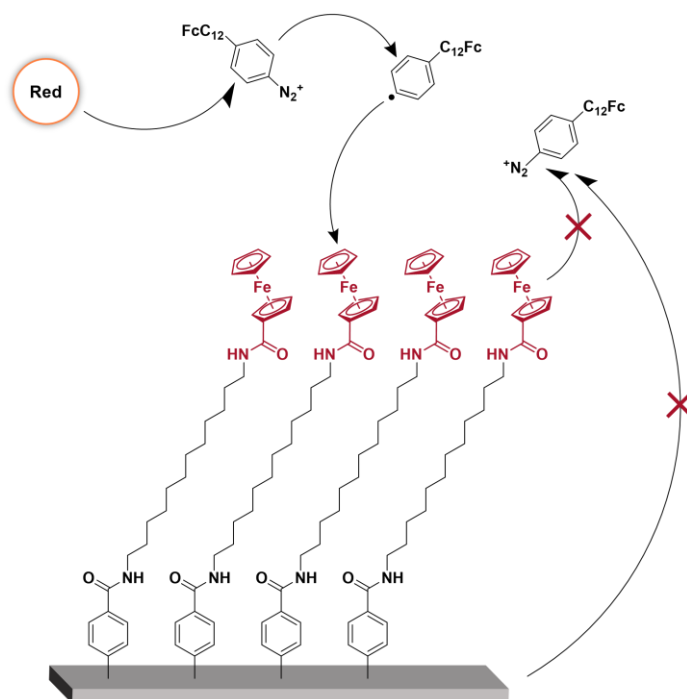


Figure II. 25. Schéma représentant l'interface électrode-solution et les différents transferts électroniques possibles ou non durant la réduction chimique du cation dC_{12}Fc .

Cette source d'électrons devrait permettre de poursuivre la réduction et mener à la formation de multicouches. La réduction spontanée du cation dC_{12}Fc ne mène qu'à des monocouches, le ferrocène présent dans le composé n'est donc pas suffisamment réducteur pour réduire le groupement aryldiazonium. Du ferrocène non substitué a été choisi pour son caractère donneur d'électron. La Figure II. 26 présente une voltampérométrie cyclique centrée sur le système du ferrocène nu et sur le système du ferrocène de la molécule aC_{12}Fc .

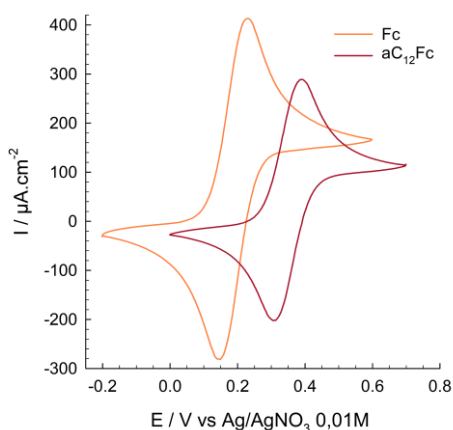


Figure II. 26. Voltampérogrammes cycliques comparatifs du système d'oxydation du ferrocène simple et du ferrocène présent dans $aC_{12}Fc$, tous deux à 10^{-3} M dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le ferrocène présente un potentiel d'oxydation 160 mV plus cathodique que le ferrocène présent dans $aC_{12}Fc$. Cette valeur plus faible pour le ferrocène seul pourrait permettre d'utiliser ce composé comme réducteur chimique du diazonium.

Une monocouche a d'abord été formée par immersion d'une électrode d'or PVD dans une solution de $dC_{12}Fc$. Cette électrode d'or fonctionnalisée a ensuite été immergée dans une solution contenant en plus de $dC_{12}Fc$, du ferrocène. L'électrode obtenue a ensuite été analysée par voltampérométrie cyclique (Figure II. 27).

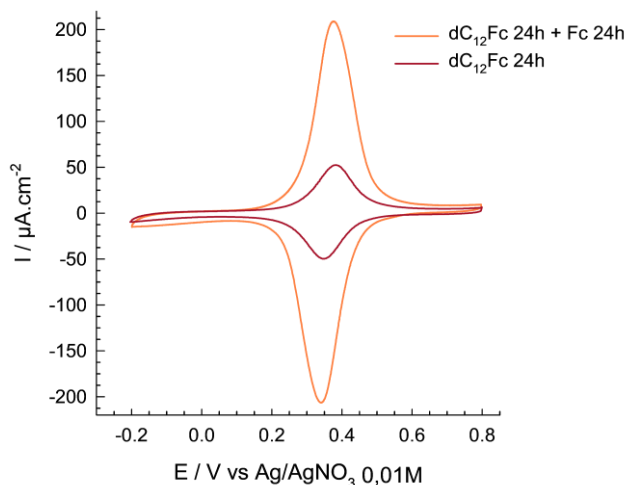


Figure II. 27. Voltampérogrammes cycliques obtenus en analysant des couches formées à partir de $dC_{12}Fc$ 10^{-3} M en présence ou non de Fc à 10^{-3} M. Analyse dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'électrode modifiée par 24h d'immersion dans une solution de $dC_{12}Fc$ présente une concentration surfacique égale à 5×10^{-10} mol. cm^{-2} . Après une nouvelle immersion de 24 heures dans une solution de greffage contenant l'agent réducteur ferrocène, la concentration de surface a été multipliée par 6, (i.e. 30×10^{-10} mol. cm^{-2}). L'ajout d'un agent réducteur en présence du cation diazonium formé in-situ a donc permis le greffage d'une quantité supplémentaire de motifs $C_{12}Fc$. Ce résultat prouve, d'une part, que la réduction de la fonction

diazonium est possible par le ferrocène en solution, et d'autre part, que les radicaux formés lors de cette réduction sont capables de réagir sur la monocouche déjà formée, typiquement par l'attaque d'un radical sur un groupement ferrocène (via, probablement, un couplage de Gomberg-Bachmann).²⁰⁷ Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse initiale de l'inhibition de la réduction des diazoniums par transfert d'électrons depuis la surface lorsque celle-ci est recouverte d'une monocouche d'entités $C_{12}Fc$.

2. Utilisation d'un espaceur court

L'utilisation d'une structure diazotée incorporant une chaîne alkyle plus courte doit confirmer l'ensemble des résultats obtenus. Il s'agit de vérifier qu'une monocouche ainsi préparée ne permet pas de bloquer le transfert électronique substrat/solutés et aboutit à la génération de films multicouches.

L'utilisation d'une structure similaire à celle du $dC_{12}Fc$ est essentielle si l'on veut comparer rigoureusement l'effet de la longueur de la chaîne alkyle et exclure l'impact des effets électroniques. Le sel de diazonium dC_2Fc , composé d'une chaîne à 2 carbones, a été synthétisé (Figure II. 28).

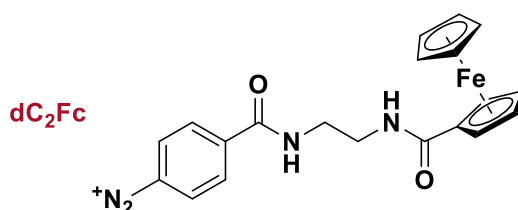


Figure II. 28. Structure de la molécule dC_2Fc .

La stratégie de synthèse, inspirée de celle mise en œuvre pour la préparation du sel $dC_{12}Fc$, est détaillée dans la partie suivante. Les résultats de greffage du dC_2Fc seront ensuite comparés à ceux obtenus par réduction de $dC_{12}Fc$.

a. Synthèse du dérivé aniline aC_2Fc

La Figure II. 29 détaille la synthèse linéaire en cinq étapes du sel dC_2Fc .

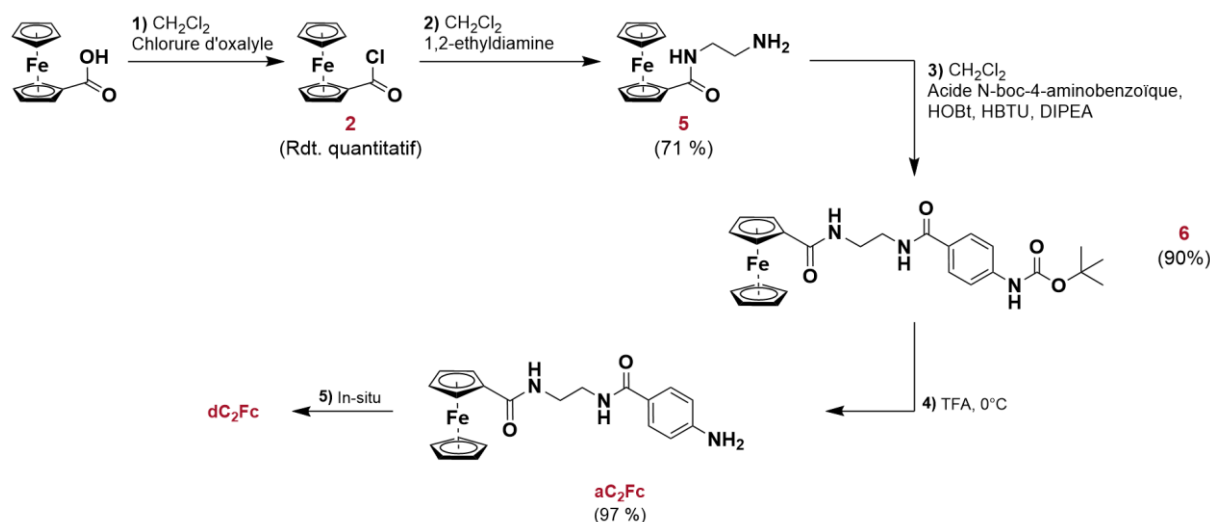


Figure II. 29. Schéma de synthèse de $d\text{C}_2\text{Fc}$.

La première étape de formation du dérivé **2** est identique à celle présentée pour le dérivé $d\text{C}_{12}\text{Fc}$. L'étape 2 diffère par la chaîne utilisée, qui est ici de l'éthylène diamine. Cette différence implique une grande amélioration de la solubilité des composés, qui a permis de travailler dans un solvant tel que le dichlorométhane, plus facile à éliminer que le DMF ou le dioxane. Le composé **5** a été obtenu avec un rendement de 71%.

La troisième étape de couplage entre l'acide N-boc-4-aminobenzoïque et le composé **5** a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le composé $d\text{C}_{12}\text{Fc}$, la plus grande solubilité de l'intermédiaire **5**, ayant néanmoins permis de remplacer le mélange THF/DMF par le dichlorométhane. Le produit a été obtenu avec un rendement de 90% et a été engagé dans la réaction de déprotection suivante.

Le retrait du groupement Boc a été effectué par action du TFA pur, 30 minutes à 0°C et a permis d'obtenir le produit $a\text{C}_2\text{Fc}$ avec un rendement de 97%. Le rendement global de la synthèse est de 69%, donc bien meilleur que le rendement de synthèse de la molécule $a\text{C}_{12}\text{Fc}$ (*i.e.* 26%). Cette différence s'explique probablement par la solubilité plus grande des intermédiaires réactionnels. De manière analogue à $a\text{C}_{12}\text{Fc}$, la caractérisation électrochimique a été faite sur $a\text{C}_2\text{Fc}$ puis la molécule a été diazotée in-situ.

b. Étude voltampérométrique du composé $a\text{C}_2\text{Fc}$ en solution

La Figure II. 30 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans des solutions de $a\text{C}_{12}\text{Fc}$ ou $a\text{C}_2\text{Fc}$.

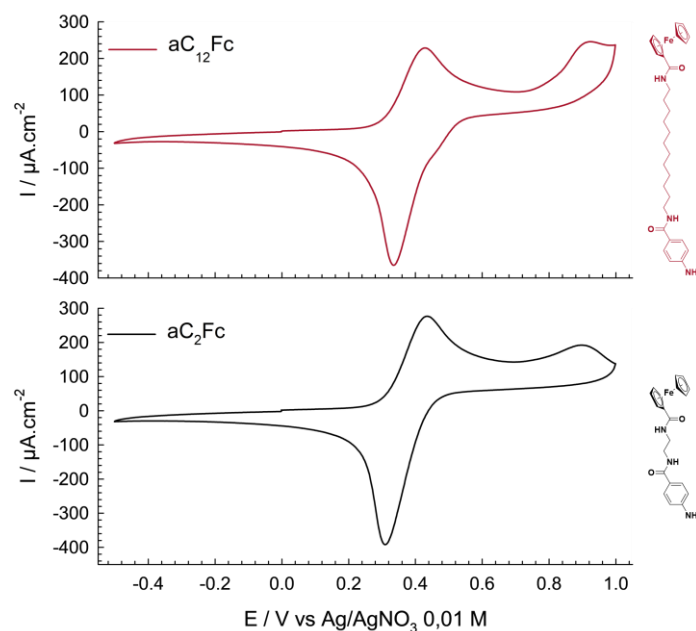


Figure II. 30. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur électrode d'or élaborée par PVD, respectivement dans une solution de $aC_{12}Fc$ ou de aC_2Fc à 10^{-3} M (CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 , $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La fonction amine de la molécule aC_2Fc est oxydée à environ 0,90 V, potentiel quasi-identique à celui observé dans le cas de $aC_{12}Fc$ (i.e. 0,88 V). Ces potentiels d'oxydation voisins montrent que l'environnement électronique est similaire pour les deux fonctions amine, ce qui devrait impliquer des potentiels de réduction sensiblement égaux pour la réduction des structures diazotées correspondantes.

c. Electroréduction du diazonium dC_2Fc

Le composé dC_2Fc a été généré in-situ dans les mêmes conditions que celles mises au point pour $dC_{12}Fc$, puis analysé par voltampérométrie cyclique (Figure II. 31).

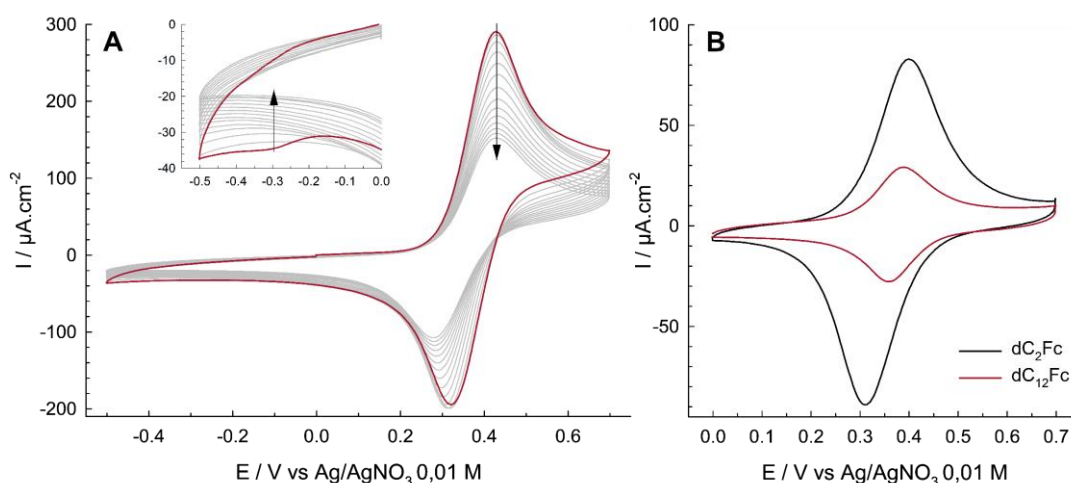


Figure II. 31. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur électrode d'or dans une solution de CH_2Cl_2 contenant aC_2Fc 10^{-3} M, $tBuONO$ 5×10^{-3} M, nBu_4NPF_6 0,1 M à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **B.** Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées dans les conditions de la précédente analyse, comparaison entre dC_2Fc et $dC_{12}Fc$ (CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Le cation dC_2Fc est caractérisé par un potentiel d'oxydation du couple Fc^+/Fc centré à 0,35 V, identique à celui observé pour $dC_{12}Fc$ (Figure II. 31A). Une vague de réduction peu prononcée, seulement visible sur le premier cycle, semble apparaître autour de -0,3 V. À mesure que l'on cycle sur ce système, le pic du courant d'oxydation attribué au ferrocène diminue et tend vers une valeur stable de $142 \mu A.cm^{-2}$, ce qui traduit une passivation partielle et progressive de l'électrode. On note que l'oxydation de l'entité ferrocène et la réduction de la fonction diazonium sont observés pour des potentiels identiques à ceux des systèmes du cation $dC_{12}Fc$. Le raccourcissement de l'espaceur n'a donc pas d'incidence sur les potentiels des systèmes électrochimiques portés par la molécule.

L'analyse électrochimique de l'électrode utilisée pour enregistrer le voltampérogramme cyclique de la Figure II. 31A montre clairement le système redox du ferrocène immobilisé à 0,35 V (Figure II. 31B). L'intégration de la charge échangée durant le processus redox conduit à une concentration surfacique de $12 \times 10^{-10} mol.cm^{-2}$, ce qui est considérablement plus élevé que ce qui a été déterminé après réduction de $dC_{12}Fc$ (*i.e.* $3,5 \times 10^{-10} mol.cm^{-2}$). À première vue, le cation dC_2Fc permet donc de faire croître des multicouches.

Le voltampérogramme cyclique enregistré sur une électrode modifiée à partir de dC_2Fc présente un écart pic à pic plus grand que dans le cas de $dC_{12}Fc$ (88 mV contre 30 mV). La largeur à mi-hauteur est également plus importante (138 mV contre 100 mV). Ces données suggèrent que, d'une part, le transfert électronique est plus lent pour le film de C_2Fc , et d'autre part, qu'il existe une plus grande hétérogénéité d'environnements chimiques, deux caractéristiques attendues dans le cas de la formation de multicouches.

Dans le but de mener la caractérisation en profondeur et déterminer la concentration de surface maximale atteignable, l'induction électrochimique a été opérée par chronoampérométrie à différents potentiels durant 1h. Les électrodes modifiées ont ensuite été analysées par voltampérométrie cyclique (Figure II. 32).

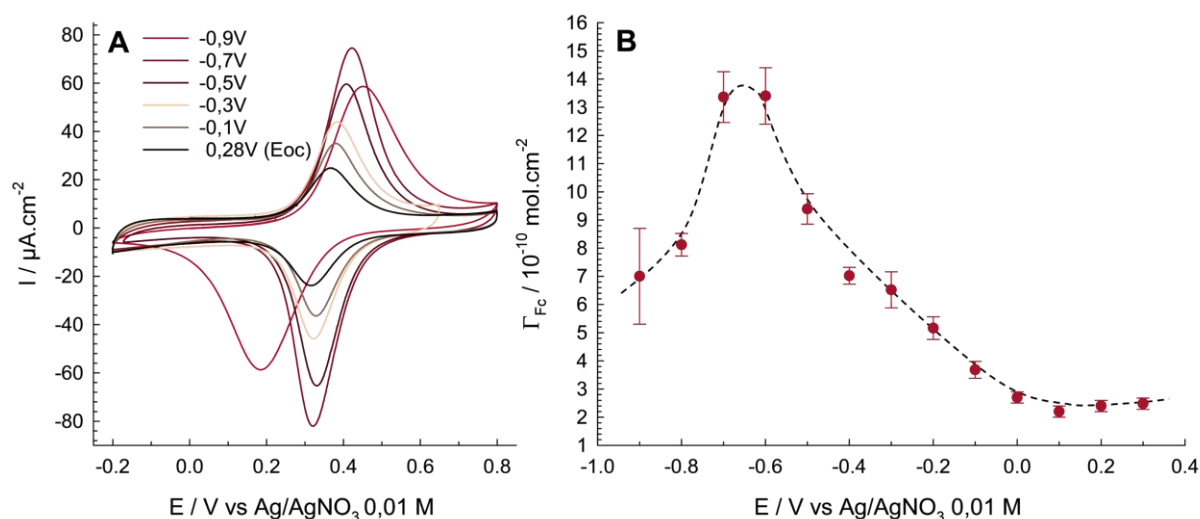


Figure II. 32. A. Voltampérommes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées par électroréduction à potentiel constant durant 1h. **B.** Évolution de la concentration de surface en ferrocène obtenue sur électrode d'or modifiées par électroréduction de dC₂Fc durant 1h à différents potentiels.

Les voltampérommes cycliques montrent le système redox réversible du ferrocène centré sur 0,35 V vs Ag/AgNO₃ (Figure II. 32A). Pour des potentiels de greffage allant de +0,28 à -0,7 V ; l'écart pic à pic augmente de 50 à 100 mV ce qui est cohérent avec la formation de films de plus en plus épais. De ces voltampérommes sont extraites, pour chaque potentiel, les concentrations de surface en motifs C₂Fc (Figure II. 32B). Celles-ci augmentent de $2,5 \pm 0,2$ à $13,5 \pm 1 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² à mesure que l'on accroît la force électromotrice (*i.e.* abaissement du potentiel), ce qui est attendu puisque la concentration en radicaux aryles augmente à l'interface. Le maximum est atteint pour un potentiel compris entre -0,6 et -0,7 V.

En revanche, pour des potentiels plus cathodiques, l'écart pic à pic augmente fortement (> 260 mV) et la concentration de surface chute sous la barre des 9×10^{-10} mol.cm⁻². Cette diminution est cohérente avec l'imposition de potentiels autorisant la réduction de l'oxygène et l'inhibition du greffage par réaction de ces espèces réduites avec les diazoniums dans la couche de diffusion.¹²⁴ En revanche, l'augmentation de l'écart pic est contre intuitive ; un dépôt moins concentré et donc moins fin devrait en effet présenter une résistance au transfert de charge plus faible. Il semblerait donc que la formation du dépôt à un potentiel très négatif implique une modification chimique de la sonde redox ou de son environnement.

La concentration de surface maximale obtenue par électrogreffage, tant par voltampérommétrie cyclique que par chronoampérommétrie, est supérieure à celle obtenue en utilisant le cation dC₁₂Fc dans des conditions analogues. Une couche de motif C₂Fc n'est donc pas suffisante pour bloquer la réduction électroinduite des espèces en solution, ce qui ne permet donc pas l'existence d'un processus d'auto-limitation de la croissance du film.

d. Réduction spontanée du diazonium dC₂Fc

La réduction spontanée du cation dC₁₂Fc a mené à l'élaboration de monocouches plus denses que par électroréduction. Le cation dC₂Fc a donc été également étudié lors de fonctionnalisations spontanées de surfaces d'or PVD. La Figure II. 33 présente les analyses par voltampérométrie cyclique de ces substrats modifiés ainsi que l'évolution de la concentration de surface en fonction du temps d'immersion des électrodes.

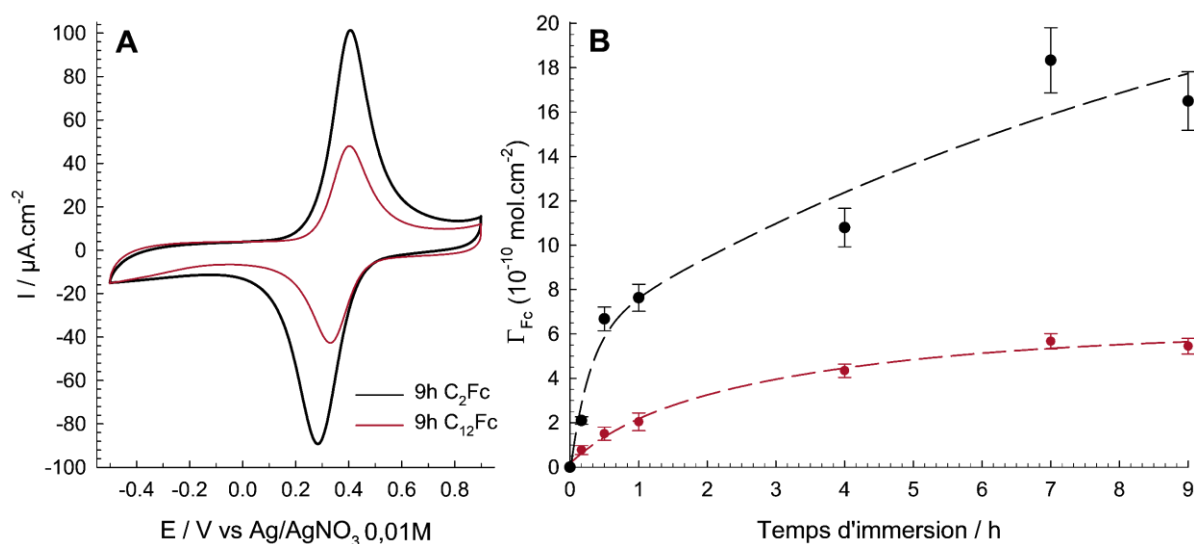


Figure II. 33. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV.s⁻¹ dans 0,1 M nBu₄NPF₆ dans CH₂Cl₂, sur des couches déposées par réduction spontanée de dC₁₂Fc et dC₂Fc pendant 9h. B. Évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du temps de greffage.

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur les surfaces fonctionnalisées par réduction spontanée de dC₂Fc présentent des valeurs d'écart pic à pic (180 contre 60 mV) et de largeur à mi-hauteur plus élevées (160 et 120 mV) que celles enregistrées sur les dépôts obtenus par réduction de dC₁₂Fc. Le courant de pic est nettement plus important dans le cas de surfaces C₂Fc (102 contre 42 μA). Ces différences indiquent que les dépôts de C₂Fc sont à première vue plus épais. La concentration de surface calculée pour une électrode immergée pendant 9h est de 18 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻², soit une valeur presque 3 fois supérieure à celle produite à partir de C₁₂Fc (i.e. 5,5 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻²). Cette expérience démontre que les dépôts obtenus ne sont pas limités à la formation d'une monocouche (> 6 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻²) lorsque qu'un espaceur court est utilisé. Le plus remarquable est que, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des surfaces modifiées par dC₁₂Fc, la concentration de surface ne semble pas se stabiliser pour les temps les plus longs.

Etudier la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de balayage permet d'obtenir des informations sur la structuration des motifs électroactifs. Des surfaces d'or PVD modifiées par réduction spontanée de dC₂Fc ont donc été étudiées par ce biais (Figure II. 34).

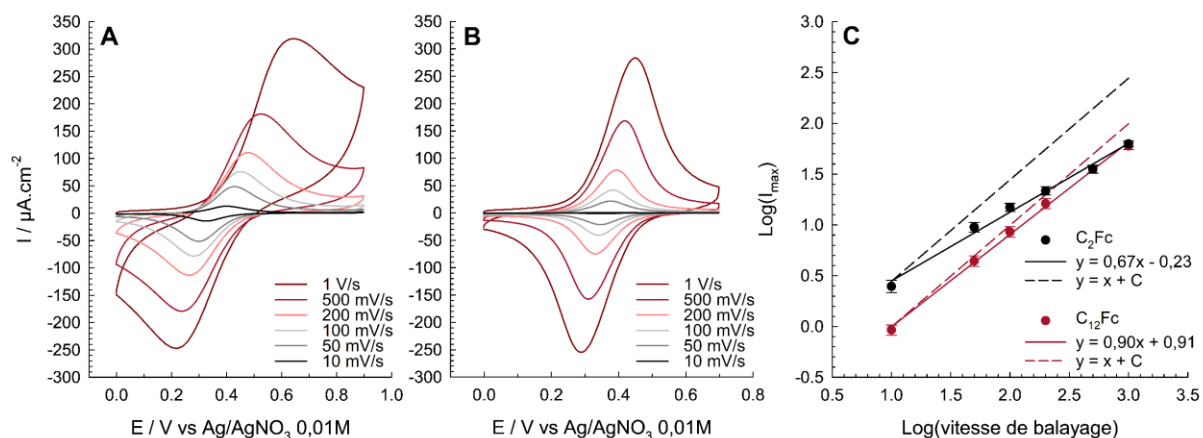


Figure II. 34. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage (10 – 1000 mV.s⁻¹) dans CH₂Cl₂ nBu₄NPF₆ 0,1 M sur des couches déposées par réduction spontanée de dC₂Fc. **B.** Analyse analogue sur des couches faites à partir de dC₁₂Fc. **C.** Évolution du logarithme du courant maximum de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

Une différence nette d'allure des voltampérogrammes est observable entre les dépôts C₂Fc (Figure II. 34A) et C₁₂Fc (Figure II. 34B). Entre 10 mV.s⁻¹ et 1 V.s⁻¹, l'écart pic à pic augmente fortement pour un film de C₂Fc (74 à 420 mV) par rapport à un dépôt de C₁₂Fc (18 à 164 mV). Le transfert électronique à travers les couches C₂Fc est donc nettement plus lent qu'à travers les couches C₁₂Fc.

La représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est linéaire pour les deux systèmes, les systèmes sont donc tous les deux réversibles dans la gamme de vitesse de balayage utilisée (Figure II. 34C). Dans le cas de C₂Fc, cette droite présente un coefficient directeur de 0,67, pour une valeur théorique attendue de 1 dans le cas d'une couche totalement électroactive à chaque vitesse de balayage. À haute vitesse, deux paramètres indépendants peuvent diminuer l'électroactivité des systèmes étudiés : la vitesse de transfert électronique et la vitesse de migration de l'électrolyte au sein de la couche. Le comportement électrochimique observé ici est typique de celui d'une multicouche, ces résultats concordent donc avec les valeurs de concentration de surface calculées précédemment.

Il est également possible, grâce aux analyses par XPS, de comparer l'épaisseur de la couche organique C₂Fc à celle de C₁₂Fc précédemment présentée. Une électrode d'or PVD a donc été fonctionnalisée par dC₂Fc puis les zones d'énergie de liaison caractéristiques de Fe 2p et Au 4f ont été sondées (Figure II. 35).

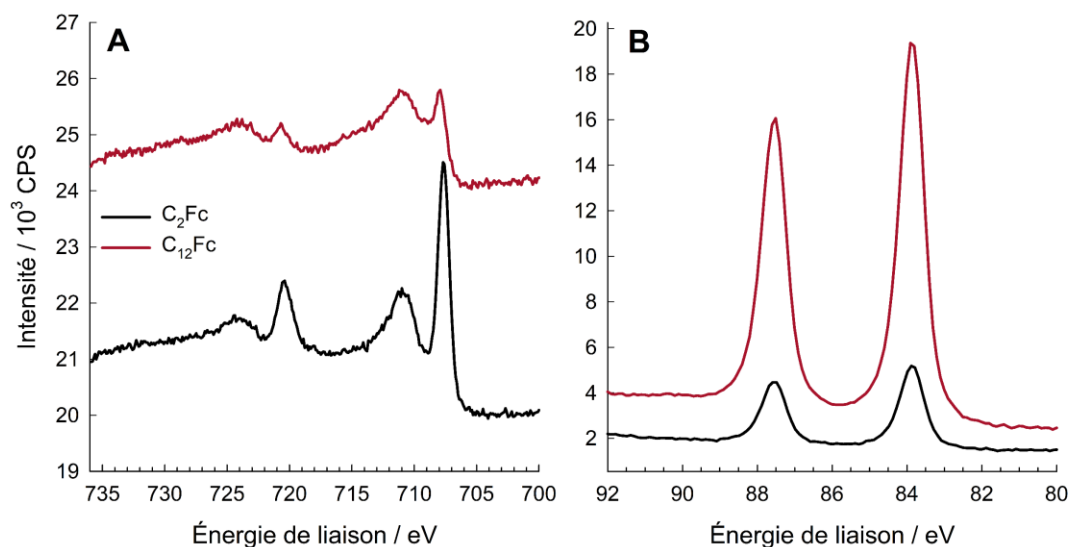


Figure II. 35. A. Comparaison des spectres haute résolution obtenus sur des électrodes d'or fonctionnalisées par réduction spontanée de $dC_{12}Fc$ ou dC_2Fc centré sur la zone du fer 2p. **B.** Spectres enregistrés dans la zone attribuée à l'or 4f.

Pour permettre la comparaison des intensités relatives des pics d'intérêt du fer et de l'or, la surface modifiée par dC_2Fc a été analysée dans les mêmes conditions que l'échantillon élaboré par réduction spontanée de $dC_{12}Fc$.

Les dépôts obtenus par réduction du cation dC_2Fc présentent un signal de l'or de plus faible intensité que celui obtenu par réduction de $dC_{12}Fc$ (4 fois inférieur), ce qui indique que le substrat représente une plus petite partie de l'épaisseur sondée. À l'inverse, le signal du fer est plus important dans le cas d'un dépôt de dC_2Fc (aire 1,7 fois plus grande), l'épaisseur sondée comporte donc plus de ferrocène dans le cas du dépôt C_2Fc que dans le cas du dépôt $C_{12}Fc$. Ces observations permettent de confirmer que les dépôts C_2Fc sont plus épais que les dépôts $C_{12}Fc$.

Les pourcentages atomiques ont également été obtenus par intégration des signaux attribués à l'oxygène, le carbone, l'or, le fer et l'azote, puis comparés à ceux obtenus sur des surfaces $C_{12}Fc$ (Tableau II. 2).

Tableau II. 2. Pourcentages atomiques mesurés sur des surfaces d'or PVD modifiées par $dC_{12}Fc$ et dC_2Fc .

	O	C	Au	N	Fe
Surface $C_{12}Fc$	13.39	73.35	1.96	8.78	2.50
Surface C_2Fc	15.630	70.02	0.39	10.78	3.16

La structure du motif greffé comporte 2 ou 4 azotes en fonction de la liaison immobilisant le motif ; liaison Au-C ou Au-N (pont azoïque). Le rapport N/Fe devrait donc se situer entre 2 et 4. À l'instar des dépôts $C_{12}Fc$, la quantité d'azote est 7,1 fois supérieure à celle du fer. L'excès

d'azote ou le défaut de fer n'est donc pas originaire d'un défaut de synthèse des molécules, cette anomalie de quantification est inhérente aux matériaux ou au protocole d'analyse.

Les dépôts C_2Fc ont de plus été analysés par microscope à force atomique. Cependant, l'hétérogénéité des films obtenus a conduit à des valeurs d'épaisseur très disparates. Cela n'a donc pas permis d'obtenir une valeur d'épaisseur fiable.

L'ensemble des résultats obtenus à partir du greffage des deux précurseurs considérés montrent que le greffage spontané est plus adapté à l'immobilisation de dérivés ferrocène. De plus, la caractérisation de dépôts C_2Fc a montré que la présence d'un espaceur constitué de 12 groupes méthylène dans la structure diazotée permet de limiter la formation de multicouches en interdisant l'électroréduction de nouveaux cations diazonium une fois le stade de la monocouche atteint.

IV. Effet du substrat sur la formation des films : le carbone vitreux

Si les substrats d'or permettent une comparaison pertinente de la stabilité procurée par la réduction de précurseurs diazonium vis-à-vis des monocouches auto-assemblées, le carbone doit permettre d'augmenter considérablement cette stabilité et d'améliorer les propriétés électroniques du matériau. En effet, la liaison carbone-carbone résultante n'est pas labile et la conjugaison entre les aryles immobilisés et la surface permet de réduire la barrière énergétique limitant le transfert électronique.²⁰⁸

Le protocole de réduction spontanée précédemment optimisé pour le dépôt sur surface d'or a donc été mis en œuvre sur carbone vitreux.

1. Caractérisation électrochimique des dépôts

Les électrodes de carbone vitreux ont été immergées pendant 7h dans des solutions de $dC_{12}Fc$ puis analysées par voltampérométrie cyclique pour comparer le système redox immobilisé à celui obtenu sur électrode d'or (Figure II. 36).

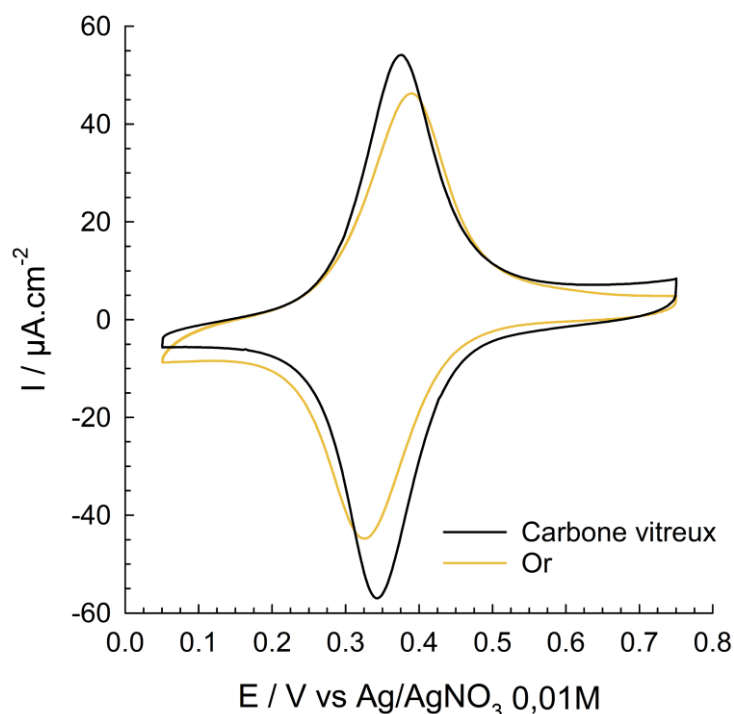


Figure II. 36. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées par greffage spontané de $dC_{12}Fc$ (durant 7h), sur **carbone vitreux** ($6,8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) et **or** ($5,6 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) déposé par PVD (100 mV.s^{-1} dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$).

Le système redox du couple Fc^+/Fc obtenu sur or est centré à $+0,35 \text{ V}$ et possède un écart pic à pic de 67 mV . Le système immobilisé sur carbone via le même protocole est situé au même potentiel, en revanche l'écart pic à pic est plus faible de 30 mV . Tel qu'attendu, les motifs $C_{12}Fc$ greffés sur carbone sont donc caractérisés par un transfert électronique plus rapide que sur de l'or.

La modification a également été réalisée à partir de dC_2Fc . La Figure II. 37 présente une comparaison des concentrations de surface en ferrocène sur des couches obtenues par réduction spontanée de dC_2Fc et $dC_{12}Fc$ sur carbone et sur or en fonction de la durée d'immersion des électrodes.

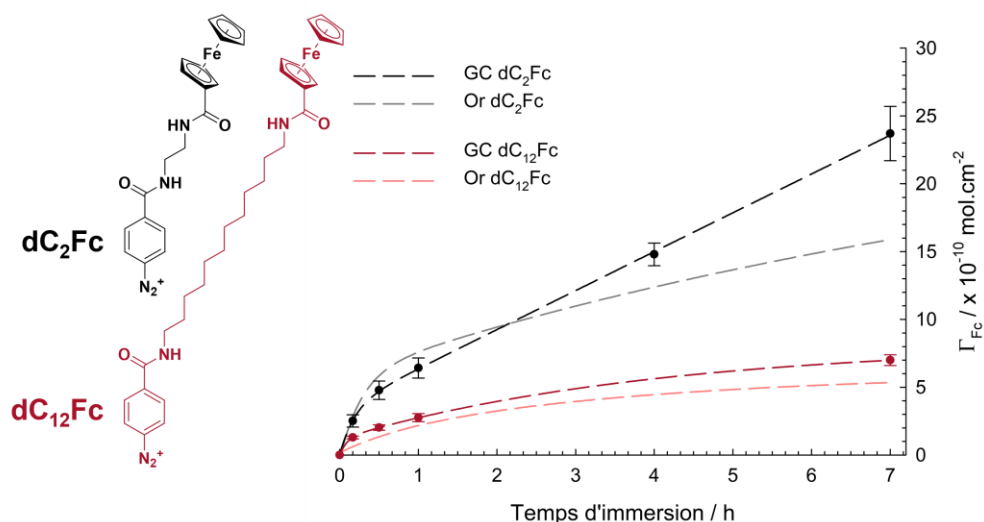


Figure II. 37. Représentation de la concentration de surface en ferrocène en fonction du temps de greffage spontané sur électrode de carbone vitreux pour dC_2Fc et $dC_{12}Fc$. Valeurs de concentration de surface calculées à partir de voltampérogrammes cycliques enregistrés à 100 mV.s^{-1} dans CH_2Cl_2 et $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M.

Sur carbone vitreux, la courbe représentant la cinétique de greffage de $dC_{12}Fc$ croît, comme sur or, pour atteindre un plateau. La valeur limite est cependant 27% plus élevée sur carbone que sur or (7×10^{-10} contre $5,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$). Cet écart est encore plus flagrant dans le cas du cation dC_2Fc . Après 7h de greffage spontané, la concentration de surface en ferrocène atteint $24 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ sur carbone, contre $16 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ sur or, soit une valeur majorée de 50%. Cette différence est attribuable à la rugosité plus importante du substrat de carbone.⁴¹ L'or déposé par PVD possède en effet une rugosité d'environ 0,8 nm contre $3,2 \pm 0,5 \text{ nm}$ pour une surface de carbone vitreux fraîchement polie.²⁰⁹

La Figure II. 38 présente l'étude voltampérométrique, à différentes vitesses de balayage, de surfaces modifiées par réduction spontanée des cations $dC_{12}Fc$ et dC_2Fc .

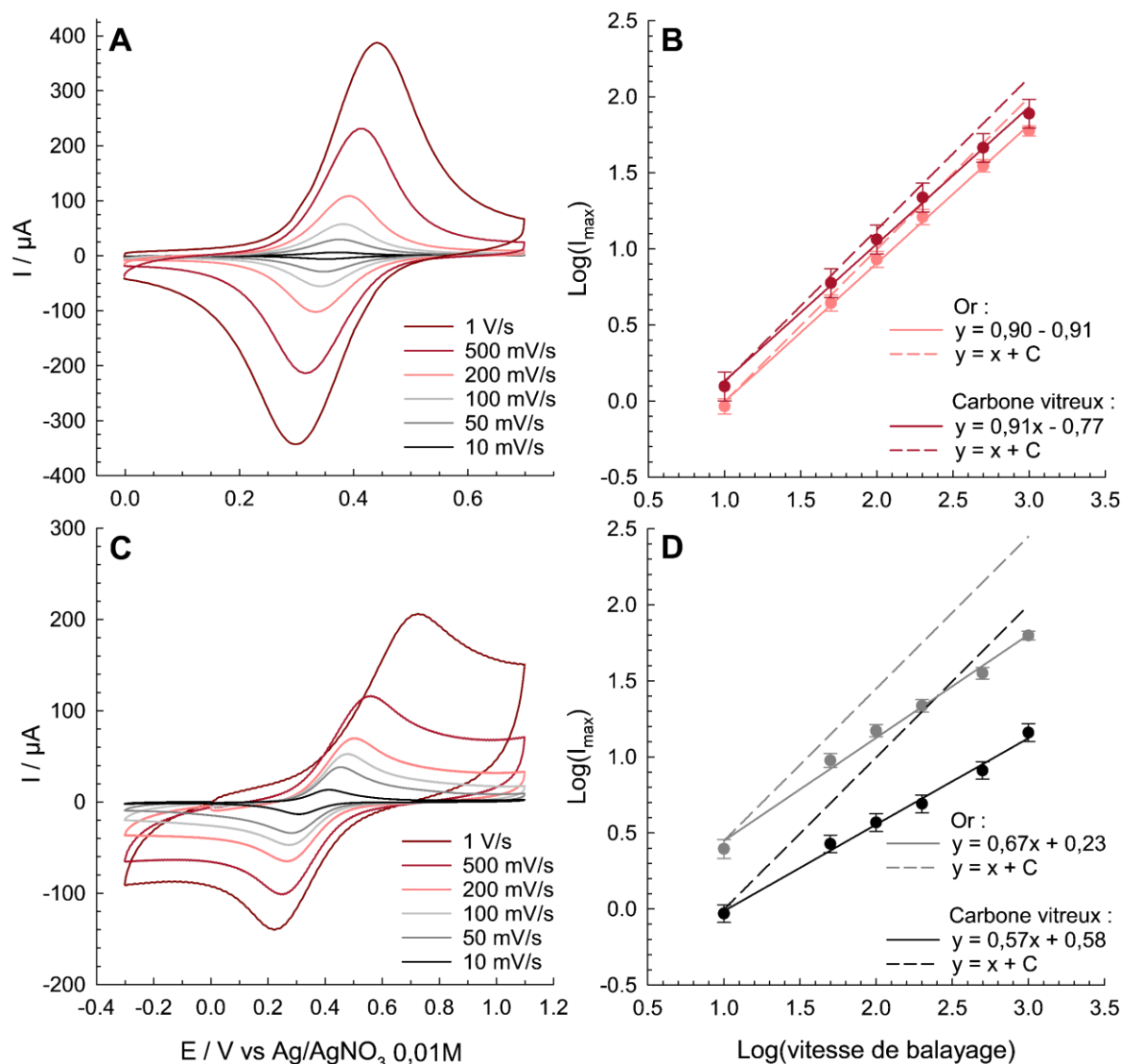


Figure II. 38. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes modifiées par greffage spontané de dC₁₂Fc (durant 7h), en fonction de la vitesse de balayage, de 10 à 1000 mV.s⁻¹ dans CH₂Cl₂ nBu₄NPF₆ 0,1 M. B. Représentation du logarithme du courant maximum d'oxydation, en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. En trait pointillé, le résultat théorique obtenu sur une couche totalement électroactive quelle que soit la vitesse de balayage. C & D. Analyses équivalentes pour un dépôt spontané de dC₂Fc durant 7h.

Dans le cas d'un dépôt C₁₂Fc (Figure II. 38A), l'évolution du signal est cohérente avec celle précédemment observée pour des dépôts sur or (voir page 59, Figure II. 18). La représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est caractérisée par un coefficient directeur similaire à celui de la représentation obtenue sur or, soit 0,90 sur carbone contre 0,91 sur or (Figure II. 38B). Les caractéristiques électrochimiques des films étant très proches, il est raisonnable de penser que leur structuration l'est également.

Les dépôts de C₂Fc présentent, à mesure que la vitesse de balayage augmente, une augmentation de l'écart pic à pic (Figure II. 38C). La représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage présente un coefficient directeur

inférieur à celui obtenu pour un dépôt $C_{12}Fc$ sur or (0,57 contre 0,67), ce qui est cohérent avec le dépôt d'une multicouche plus épaisse (Figure II. 38D).

La combinaison des résultats extraits des études électrochimiques (concentration de surface et caractérisation du transfert d'électrons) montre qu'à l'instar de ce qui est observé sur surface d'or, sur carbone vitreux le cation $dC_{12}Fc$ s'immobilise sous forme de monocouche et le cation dC_2Fc mène à la formation de multicouches. Le phénomène limitant la croissance semble donc indépendant du substrat utilisé. Le carbone permet en outre un transfert électronique plus rapide dans le cas des films $C_{12}Fc$.

2. Stabilité des couches formées

Les monocouches obtenues sur carbone sont électrochimiquement très semblables à celles obtenues sur or. L'énergie de la liaison C-C est cependant connue pour être supérieure à celle de la liaison Au-C. Une stabilité supérieure des dépôts préparés sur carbone vitreux est donc attendue. La stabilité électrochimique d'une couche de $C_{12}Fc$ déposée sur carbone vitreux a donc été évaluée par voltampérométrie cyclique. La Figure II. 39 présente l'évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du nombre de cycles.

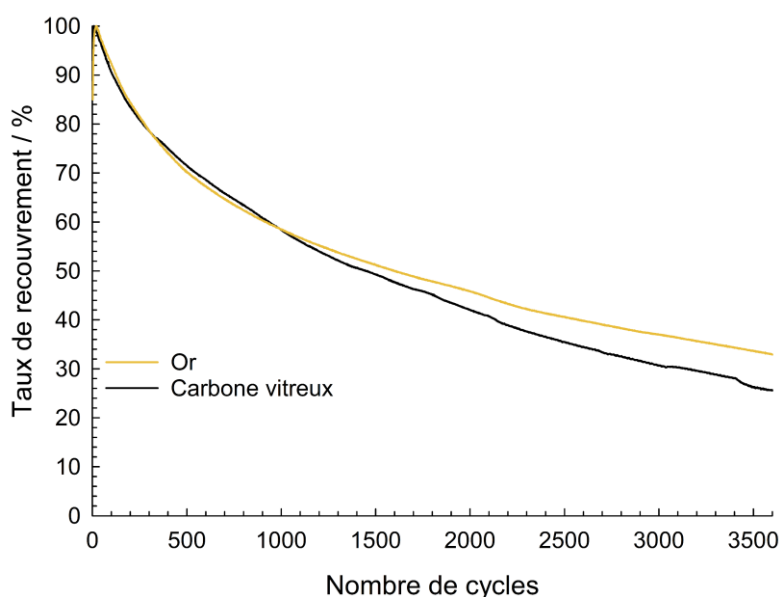


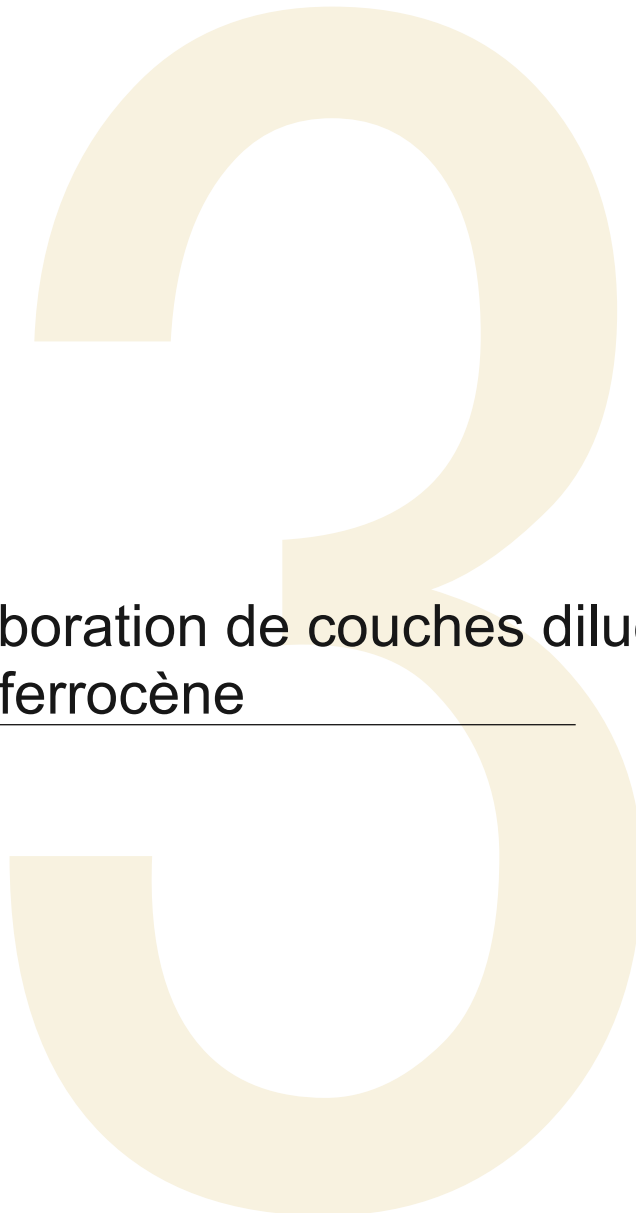
Figure II. 39. Représentation du pourcentage de charge détecté attribué au ferrocène immobilisé sur surface de carbone vitreux ou d'or élaboré par PVD. Concentration de surface en ferrocène : respectivement $7,2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ et $5,8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cycles de voltampérométrie de 0 à 0,8 V à 100 mV.s^{-1} dans CH_2Cl_2 nBu_4NPF_6 0,1 M.

À l'instar des couches déposées sur or, le système électrochimique passe par une période d'activation où la charge mesurée augmente de 15% dans les premiers cycles. Les motifs $C_{12}Fc$ possèdent une flexibilité inhérente à la présence de la chaîne alkyle. Cette évolution est donc attribuable à une réorganisation des couches induite par les flux d'ions impliqués par les balayages de potentiel.

Il s'en suit une chute de l'électroactivité légèrement plus importante sur carbone que sur or. Cette absence de différence significative semble indiquer que la stabilité électrochimique ne dépend pas du substrat, la perte d'électroactivité serait donc plutôt liée à une désactivation des groupements redox par réaction avec des espèces présentes dans le milieu d'analyse (voir page 63).

V. Bilan

Nous avons montré que l'incorporation d'une chaîne aliphatique longue (*i.e.* douze groupes méthylène) au sein de la structure d'un précurseur diazonium, conduit à l'auto-limitation de la croissance des films au stade de la monocouche. Les différentes caractérisations permettent d'affirmer que cet arrêt de la croissance n'est pas dû à une impossibilité chimique pour les radicaux aryles de se greffer sur les groupements externes du film, mais bien à la distance entre le groupement électroactif et la surface d'or, qui interdit le transfert d'électrons et empêche la production d'un excès de radicaux. Ce comportement est totalement transposable aux surfaces de carbone vitreux, montrant que l'approche n'est pas « substrat-dépendante » et qu'elle est sans doute généralisable à tout type de conducteurs, y compris aux matériaux divisés comme les poudres de carbone.



Chapitre III : Élaboration de couches diluées à fonctionnalités ferrocène

I. Introduction

Comme cela a été discuté dans le chapitre bibliographique, l'accès à des monocouches auto-assemblées mixtes (résultant de l'immobilisation de deux espèces différentes) présentant une composition contrôlée est relativement aisée par simple modulation des paramètres expérimentaux. Dans ce contexte, la co-immobilisation d'une espèce d'intérêt électroactive avec un diluant innocent (typiquement un alcanethiol linéaire) présente l'avantage de pouvoir exalter ses propriétés électrochimiques.²³

Dans le cas des SAMs, les concentrations relatives des espèces co-immobilisées sont dictées par le coefficient de diffusion des molécules utilisées et par leur constante d'adsorption physique respective (reflet de l'affinité surface/molécule). Pour les couches formées à partir de sels de diazonium, le contrôle de la composition est plus difficile car la différence entre les potentiels de réduction des différentes fonctions diazotées crée un déséquilibre de production des radicaux aryles. Ces potentiels de réduction étant fonction des propriétés électroniques des groupements fonctionnels substituant l'aryldiazonium, l'utilisation d'un espaceur devrait permettre d'écranter les effets électroniques et ainsi homogénéiser les potentiels de réduction. Il est donc attendu que les cations possédant une structure proche du diazonium $dC_{12}Fc$ soient réduits à une valeur de potentiel proche. Ainsi, la co-réduction de $dC_{12}Fc$ avec un diazonium constitué d'une longue chaîne alkyle devrait permettre le contrôle de la dilution des monocouches électroactives $C_{12}Fc$ présentées au chapitre précédent.

Dans ce chapitre, deux cations aryldiazonium diluants, de structure analogue à celle de $dC_{12}Fc$, vont donc être utilisés. Ils sont présentés sur la Figure III. 1.

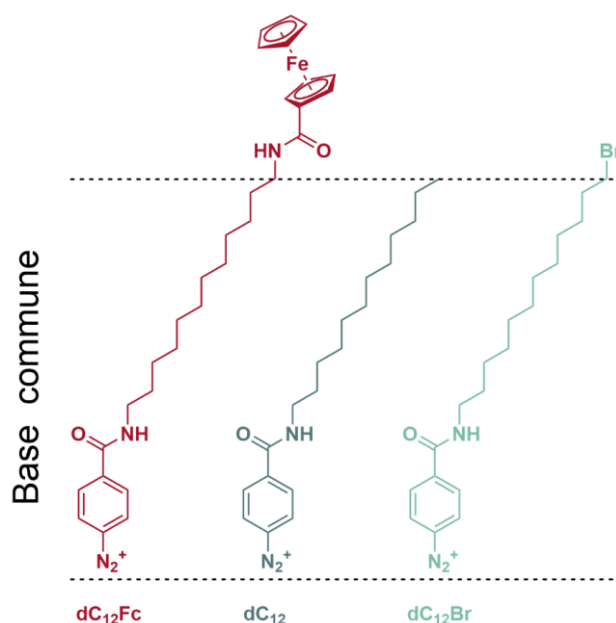


Figure III. 1. Structure des différents diazoniums utilisés au cours de ce chapitre.

La structure de base est strictement identique dans ces trois molécules : le groupement aryldiazonium est relié à une chaîne aliphatique de douze carbones par un groupement amide. La molécule dC_{12} , qui présente la structure la plus simple puisqu'elle ne possède aucun groupement en bout de chaîne, va être utilisée pour diluer des motifs ferrocène caractérisables électrochimiquement. Cependant, ce diluant ne possédant pas de signature chimique spécifique permettant sa caractérisation, un second diluant $dC_{12}Br$ a également été préparé. Il comporte la même structure, mais présente un atome de brome en bout de chaîne qui permet son identification par XPS. Pour vérifier que le brome ne perturbe pas le greffage, une étude comparant les caractéristiques d'adsorption des deux diluants a été menée. Ensuite, des couches mixtes $C_{12}/C_{12}Fc$ ou $C_{12}Br/C_{12}Fc$ ont été élaborées et caractérisées. L'apport de l'espaceur a ensuite été présenté en opposant ces résultats à ceux obtenus sur des couches mixtes élaborées en utilisant des diazoniums sans espaceurs.

II. Synthèse des diluants

1. Synthèse du diluant dC_{12}

Comparativement à la synthèse de $dC_{12}Fc$, l'absence de groupement fonctionnel sur le cation dC_{12} permet de faciliter la synthèse. Celui-ci est obtenu en seulement trois étapes, présentées sur la Figure III. 2.

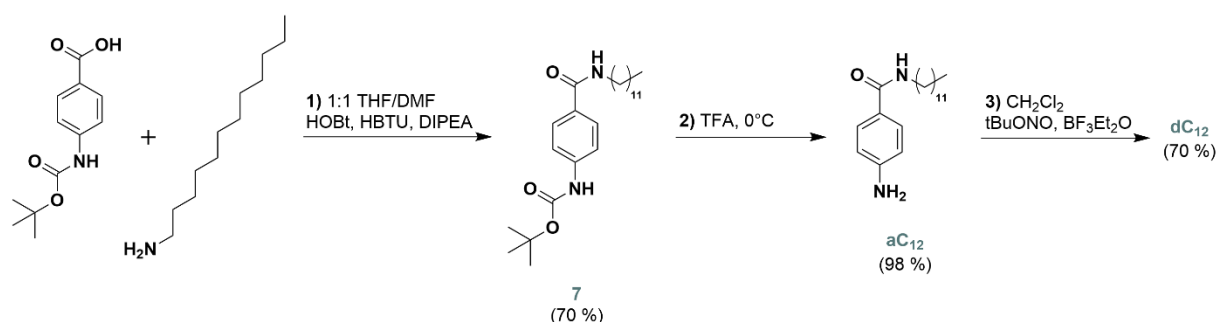


Figure III. 2. Schéma de synthèse de la molécule dC_{12} .

La première étape de synthèse consiste en un couplage peptidique entre l'acide N-boc-4-aminobenzoïque et la dodécylamine. Les réactifs et conditions utilisés sont les mêmes que ceux employés pour les précédents couplages peptidiques (DIPEA, HOBt, HBTU). Le produit **7** a été obtenu avec un rendement de 70% après purification.

L'étape de déprotection du groupement Boc implique l'utilisation d'acide trifluoroacétique à 0°C. La molécule aC_{12} a été obtenue avec un rendement 98%.

La troisième étape permet de former le diazonium. Cette réaction a été menée par utilisation de $tBuONO$ activé par le complexe BF_3Et_2O . La réaction a été réalisée à -15°C durant 25 minutes. Le produit a ensuite été isolé par précipitation sous la forme d'un sel de BF_4^- avec un rendement de 70%, soit un rendement global de 48%. La RMN permet de confirmer la

formation du sel de diazonium par mesure du déplacement chimique des protons aromatiques. Le groupement N_2^+ étant beaucoup plus électrophile que NH_2 , la diazotation entraîne un déplacement du signal de ces protons d'environ +1,5 ppm

Contrairement à l'ensemble des composés étudiés dans ce travail, ce sel de diazonium n'est pas soluble dans le dichlorométhane, il a donc été étudié dans l'acétonitrile.

Les études ayant été menées jusqu'alors sur des cations diazonium générés in-situ, l'accès au sel de diazonium isolé va permettre de comparer les deux approches de fonctionnalisation : l'utilisation du cation isolé et la génération in-situ de celui-ci.

2. Synthèse du diluant $dC_{12}Br$

Le cation $dC_{12}Br$ est obtenu selon une synthèse linéaire de quatre étapes (Figure III. 3).

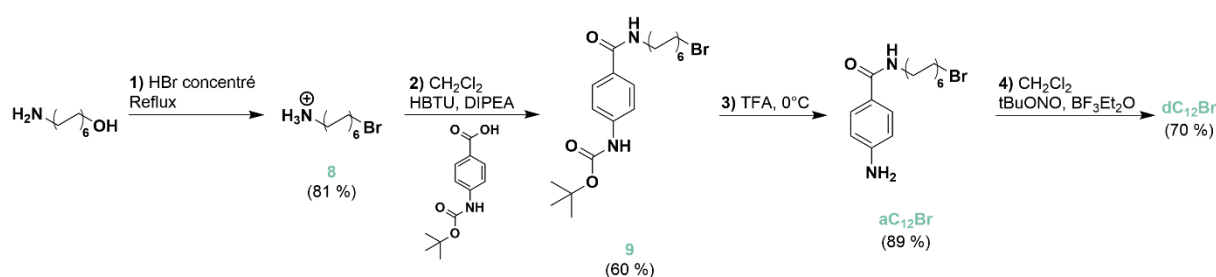


Figure III. 3. Schéma de synthèse de la molécule $dC_{12}Br$.

La première étape consiste en la substitution du groupement hydroxyle de la molécule 1-aminododecanol par un atome de brome. Cette substitution a été menée dans l'acide bromhydrique concentré et à reflux. Le produit **8** a été obtenu par précipitation avec un rendement de 81% et engagé dans la réaction suivante.

La seconde étape a permis d'obtenir le produit **9** ($aC_{12}Br$ protégé par le groupement Boc) via un couplage peptidique entre la chaîne précédemment synthétisée et l'acide N-boc-4-aminobenzoïque. Le produit a été obtenu avec un rendement de 60%.

Le composé **9** a ensuite été déprotégé dans le TFA à $0^\circ C$; $aC_{12}Br$ a ainsi été obtenu avec un rendement de 89%.

Les conditions utilisées pour isoler le cation dC_{12} ont également permis d'obtenir le cation $dC_{12}Br$. Le sel de $dC_{12}Br/BF_4$ a été obtenu par précipitation avec un rendement de 70%.

Le composé $aC_{12}Br$ a été obtenu avec un rendement global de 43% et le sel de diazonium $dC_{12}Br/BF_4$ avec un rendement global de 30%.

Les diluants ainsi synthétisés ont d'abord été réduits seuls avant d'être engagés dans la formation de couches mixtes.

III. Caractérisation des diluants sous forme de sels isolés

Le travail de caractérisation des diluants a uniquement été effectué sur surface de carbone vitreux car l'immersion des substrats d'or préparés par PVD dans des solutions contenant dC_{12} ou $dC_{12}Br$ a conduit à une dégradation macroscopique inexpliquée du dépôt d'or.

1. Étude de l'électroréduction des diazoniums dC_{12} et $dC_{12}Br$

Le sel de diazonium dC_{12}/BF_4 est soluble dans l'acétonitrile, mais $dC_{12}Br/BF_4$ n'est soluble que dans le dichlorométhane. Il est reconnu par la communauté scientifique que le solvant utilisé pour mener des fonctionnalisations de surface ou des analyses électrochimiques a un effet important sur le potentiel de réduction ou la quantité de motifs organiques immobilisés.^{111,210} Comparer les propriétés électrochimiques des sels de diazonium diluants paraît donc difficile. La Figure III. 4 présente tout de même les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans des solutions de dC_{12} et $dC_{12}Br$ à 10^{-3} M dans les solvants permettant leur solubilisation.

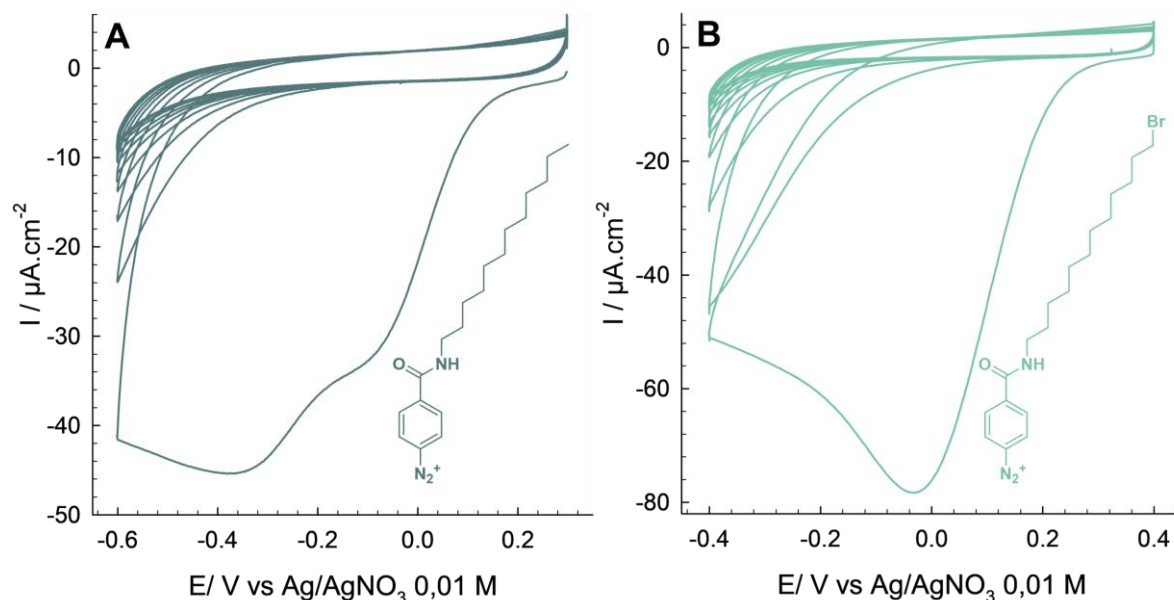


Figure III. 4. A. Voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution du sel de diazonium dC_{12}/BF_4 à 10^{-3} M dans l'acétonitrile, nBu_4NPF_6 0,1 M à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B. Voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution du sel de diazonium $dC_{12}Br/BF_4$ à 10^{-3} M dans le dichlorométhane, nBu_4NPF_6 0,1 M à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Lors du premier balayage en réduction réalisé dans une solution de dC_{12}/BF_4 à 10^{-3} M dans l'acétonitrile, on observe la présence de deux vagues. Dès le second cycle, l'électrode est fortement passivée, ce qui est en accord avec la réduction de la fonction diazonium et le dépôt d'une couche organique sur l'électrode. Le potentiel de réduction du diazonium se situe autour de $-0,35\text{ V}$, le système présent à $-0,08\text{ V}$ étant attribuable à une réduction catalysée par certaines zones du substrat plus réactives.⁶⁸

Le sel $dC_{12}Br/BF_4$ est caractérisé par une vague de réduction irréversible située autour de $0,02 \pm 0,05\text{ V}$. Cette valeur est très dépendante de l'état de surface de l'électrode. Pour ce

composé aussi, la surface est fortement passivée après le premier cycle. Le solvant d'analyse étant différent pour les deux diazoniums, il n'est pas possible d'aller plus loin dans la comparaison.

Il est attendu que les électrodes utilisées pour enregistrer ces voltampérogrammes soient recouvertes, après analyse, d'un film organique déposé par couplage des radicaux aryles électrogénérés avec la surface. L'effet passivant, et donc indirectement l'épaisseur de ce film, peut être évalué par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

2. Etude des dépôts par spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode donne accès à la résistance au transfert de charge (entre la surface modifiée et une sonde redox en solution) dont la valeur est liée à l'épaisseur du dépôt organique. La Figure III. 5 présente les diagrammes de Nyquist obtenus sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par électroréduction de dC_{12} et $dC_{12}Br$ durant 10 cycles voltampérométriques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

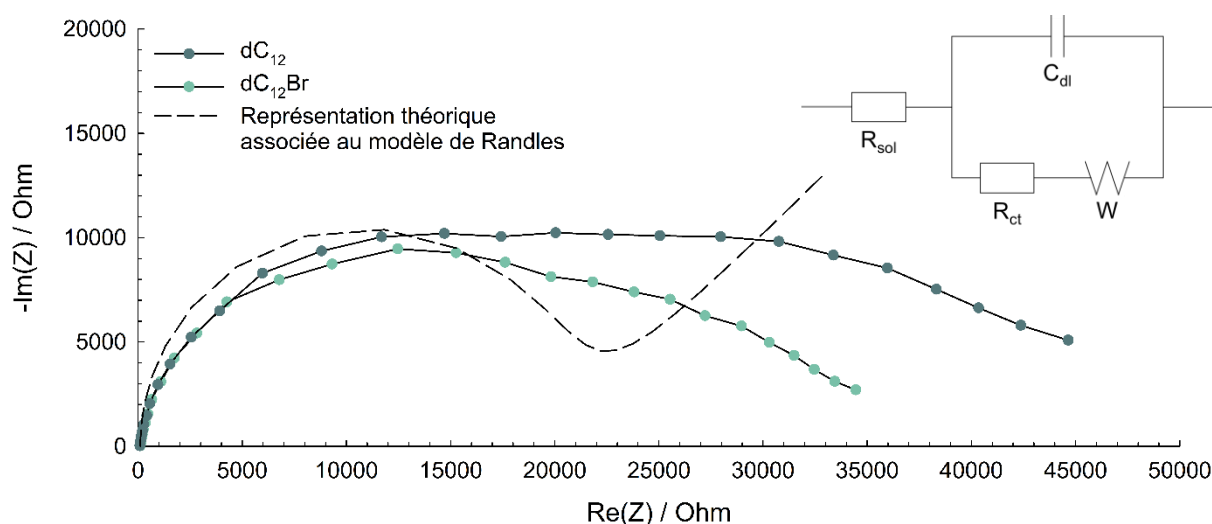


Figure III. 5. Spectres d'impédance électrochimique enregistés dans une solution aqueuse équimolaire de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ à 5 mM et 0,1 M de KCl, de 100 kHz à 0,1 Hz. Le circuit équivalent de Randles est présenté en insert.

En théorie, la représentation d'un spectre d'impédance électrochimique enregistré sur une électrode plane en présence d'une sonde redox en solution a une forme caractéristique associée à une modélisation du système par un circuit équivalent de Randles (en pointillé sur la Figure III. 5). Celle-ci est composée d'un demi-cercle localisé vers les hautes fréquences (gauche), associé au transfert de charge, et d'une partie linéaire associée au transport de matière lorsque la mesure atteint les basses fréquences (droite). Le diamètre de ce demi-cercle correspond à la valeur de la résistance au transfert de charge.

Les résultats obtenus sur des surfaces de carbone modifiées par dC_{12} ou $dC_{12}Br$ grâce aux électroréductions présentées en Figure III. 4 ne collent pas à cette représentation. L'allure du

demi-cercle est étirée et ne présente pas de partie diffusionnelle à basse fréquence. Cette structure des spectres peut s'expliquer par la présence de plusieurs interfaces différentes sur l'électrode modifiée.

Pour les deux composés, une première approximation de la valeur de résistance au transfert de charge renvoie une valeur inférieure à $50 \times 10^3 \Omega$. Cette valeur est très inférieure aux valeurs mesurées lors de travaux antérieurs sur des multicouches électrodéposées de nitro-, bromo-, iodo-, diéthylaminobenzène ou benzène diazonium ($10^5 - 10^6 \Omega$).²¹¹ En revanche une résistance au transfert de charge de l'ordre de la dizaine de k Ω est signe d'une épaisseur supérieure à celle d'une monocouche de motifs aryles (< 1 nm). Les motifs C₁₂ et C₁₂Br immobilisés sont plus longs que les motifs aryles immobilisés dans l'étude précitée (~2 nm par calculs MM2). Il est donc attendu qu'une monocouche complète soit caractérisée par une résistance au transfert de charge plus élevée. Cette observation ne va donc pas à l'encontre de l'hypothèse de la formation d'une monocouche organique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur l'effet bloquant des couches organiques, mais ne donne pas accès à des données quantitatives de concentration de surface en molécules immobilisées. La microbalance à cristal de quartz a donc été utilisée pour accéder à ces valeurs maximales de recouvrement par électroréduction des diluants dC₁₂ ou dC₁₂Br.

3. Suivi de la formation des dépôts par microbalance à cristal de quartz

Les expériences ont été menées comme suit :

- 1) Une solution contenant du nBu₄NPF₆ 0,1 M a été introduite dans la cellule de microbalance puis l'acquisition de la mesure a été lancée en imposant un potentiel de +0,3 V pour éviter toute réduction spontanée.
- 2) Après stabilisation de la fréquence de vibration du quartz, le composé dC₁₂ ou dC₁₂Br dissout dans un faible volume de solvant (200 μ L) a été ajouté à la solution pour conduire à une concentration finale de 1 mM.
- 3) Après une nouvelle stabilisation de la fréquence, un potentiel cathodique de -0,2 V vs Ag/AgNO₃ a été imposé pour réduire le diazonium.

La Figure III. 6 présente les résultats obtenus lors de ces expériences.

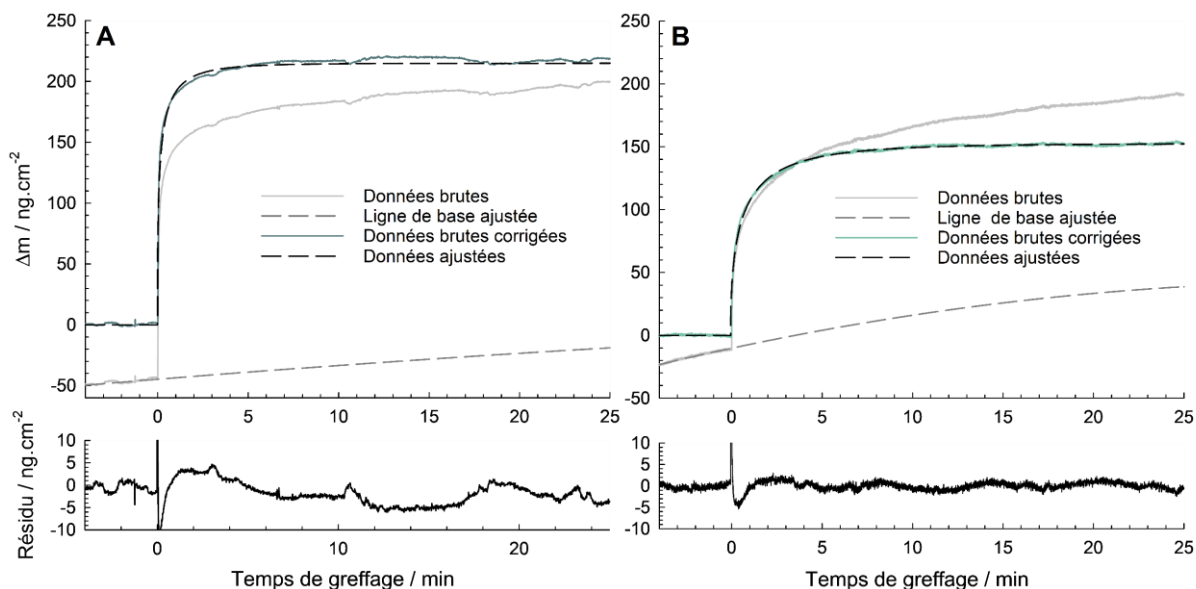


Figure III. 6. A. Prise de masse enregistrée sur un résonateur de quartz recouvert d'un dépôt de carbone dans une solution de dC_{12} à 10^{-3} M, CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M. À $t < 0$ un potentiel de +0,3 V est imposé puis à $t = 0$ min un potentiel de -0,2 V est imposé. La ligne de base est calculée par rapport aux 5 min précédant l'imposition du potentiel puis retranchée aux données brutes pour pouvoir s'ajuster au signal et calculer la valeur théorique de recouvrement maximal. En partie basse : mesure associée au résidu de l'ajustement des données, soit $Résidu(t) = \Delta m_{ajusté}(t) - \Delta m_{corrige}(t)$. B. Expérience identique menée avec une solution de $dC_{12}Br$ à 10^{-3} M, CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M.

Ces données ont la forme caractéristique d'une isotherme d'adsorption de Langmuir et sont décomposables en trois zones distinctes :

- 1) une première à $t < 0$ où le potentiel imposé est anodique (+0,3 V) et où la variation de masse est faible puisqu'il n'y a pas de greffage,
- 2) une seconde à $t > 0$ où le potentiel devient cathodique (-0,2 V) et permet de réduire les diazoniums pour greffer les espèces,
- 3) une troisième zone, pour laquelle la mesure se stabilise lorsqu'il n'est plus possible d'immobiliser davantage d'espèces sur la surface ($\Delta m = \Delta m_{max}$).

Les mesures de microbalance à cristal de quartz sont extrêmement sensibles aux perturbations environnementales, une dérive monotone ou périodique du signal est donc souvent observée. Sur le signal brut, la période de chronoampérométrie à potentiel anodique (à $t < 0$) permet de calculer une ligne de base pour le reste de l'expérience. Retrancher cette ligne de base à tout le signal brut permet de supprimer la dérive et d'obtenir la variation de masse réelle. L'ajustement d'un modèle non linéaire aux données expérimentales permet de supprimer les artefacts de mesure et les perturbations périodiques pour ainsi obtenir une valeur plus précise de Δm_{max} et donc Γ_{max} , la valeur maximale de concentration de surface lorsque le temps tend vers l'infini. Le modèle utilisé prend la forme de l'équation III.1 :

$$y = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \Delta m_{max} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_f}{(t - t_0)^n}\right) \right] \quad (III.1)$$

Avec :

- a_0 l'ordonnée à l'origine, soit la variation de masse aux premiers temps de l'analyse, en ng.cm^{-2} .
- a_1 le coefficient directeur linéaire de la ligne de base en $\text{ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
- a_2 le coefficient quadratique de la ligne de base en $\text{ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-2}$.
- t le temps d'analyse en min.
- t_0 le temps auquel le potentiel de $-0,2 \text{ V}$ est imposé, ici les données sont corrigées pour avoir $t_0 = 0 \text{ min}$.
- Δm_{max} la prise de masse à $t = t_{\text{final}}$ en ng.cm^{-2} .
- k_f une constante associée à la cinétique de formation du film.
- n un paramètre empirique décrivant la croissance de la couche induite par la réduction de cations diazonium. Il représente en particulier l'écart entre les courbes obtenues et une isotherme de Langmuir idéale.

Le résidu de l'ajustement des données ($\text{Résidu} = \Delta m_{\text{données ajustées}} - \Delta m_{\text{brut corrigé}}$) par rapport au signal brut permet ensuite de vérifier que le modèle est bien adapté. Dans le cas du composé dC₁₂, l'utilisation de ce modèle permet d'obtenir une valeur de Δm_{max} de 219 ng.cm^{-2} , atteinte après 5 minutes de chronoampérométrie. Le motif C₁₂ immobilisé est caractérisé par une masse molaire de $288,5 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui conduit à un Γ_{max} de $7,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

En termes d'encombrement surfacique, la taille du phényle dans le motif C₁₂ est le paramètre limitant la concentration en espèces immobilisées. Le dépôt devrait donc en toute logique être caractérisé par une concentration de surface proche de celle obtenue sur une monocouche de motifs aryles non substitués, structurellement plus simples. Pour un film de ce type idéalement organisé et dans le cadre d'un substrat plan, R. McCreery et coll. ont abouti, par le calcul, à une concentration de surface maximale théorique de $6,7 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.²¹²

Ces calculs sont valables pour une surface parfaitement plane, or les quartz recouverts de carbone présentent une certaine rugosité, cette valeur maximale est donc probablement sous-estimée. Pour le vérifier, une mesure AFM de cette rugosité a donc été effectuée. Les images enregistrées sur les quartz utilisés lors des mesures gravimétriques sont présentées en Figure III. 7.

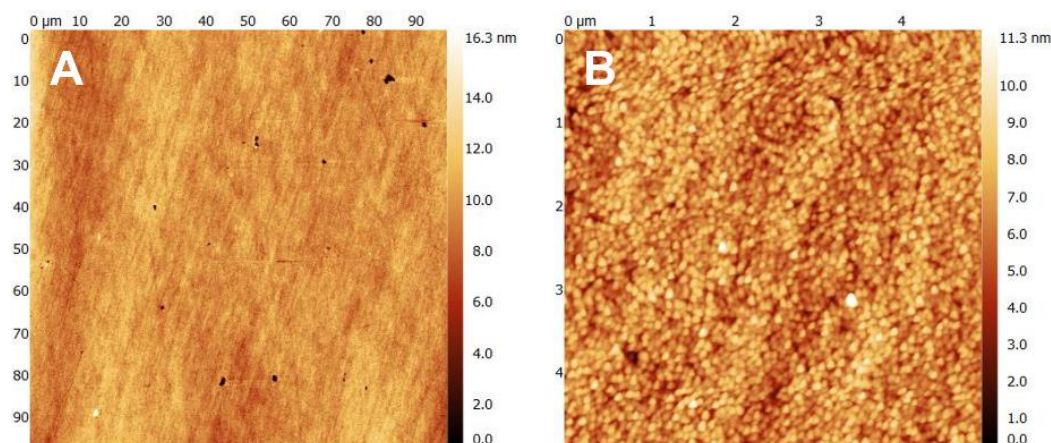


Figure III. 7. Images AFM obtenues sur des surfaces nues de quartz recouvertes de carbone **A.** $100 \times 100 \mu\text{m}$, $RMS = 1,2 \text{ nm}$ **B.** $5 \times 5 \mu\text{m}$, $RMS = 1,2 \text{ nm}$.

La rugosité des quartz recouverts de carbone est trois fois plus faible (RMS de $1,2 \text{ nm}$) que celle de surfaces de carbone vitreux polies (RMS de $3,2 \text{ nm}$).²⁰⁹ La légère différence entre concentration de surface mesurée par microbalance ($7,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) et concentration de surface théorique ($6,7 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) peut s'expliquer par la rugosité des dépôts de carbone sur les quartz.

La valeur de concentration de surface obtenue lors de l'électrogreffage du cation dC_{12} est donc cohérente avec le dépôt d'une monocouche sur une surface faiblement rugueuse. Dans le cas du composé $dC_{12}Br$, Δm_{max} atteint une valeur de 154 ng.cm^{-2} . En considérant une masse molaire des motifs $C_{12}Br$ de $367,4 \text{ g.mol}^{-1}$, on obtient un Γ_{max} égal à $4,2 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour le diluant dC_{12} ($7,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$) et plus faible que la valeur théorique calculée pour la couverture d'une surface plane par des groupements aryles ($6,7 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$).²¹²

Tout comme pour le composé $dC_{12}Fc$, le greffage des diluants dC_{12} et $dC_{12}Br$ semble être auto-limité à la (sub)monocouche.

L'utilisation du cation $dC_{12}Fc$ requiert de générer in-situ le diazonium. Pour plus de rigueur, l'élaboration de couches mixtes sera envisagée dans des conditions analogues de génération des deux diazoniums utilisés. Le greffage des composés dC_{12} et $dC_{12}Br$ a donc également été étudié après diazotation in-situ.

IV. Génération in-situ des diazoniums & caractérisation électrochimique

1. Électroréduction des diazoniums dC_{12} et $dC_{12}Br$

Les amines aC_{12} et $aC_{12}Br$ sont toutes deux solubles dans le dichlorométhane (au même titre que $aC_{12}Fc$), ce solvant a donc été choisi pour les analyses. 5 équivalents de nitrite de tert-butyle ont été ajoutés à la solution contenant le dérivé aniline, puis des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés après 10 minutes de réaction. Les Figure III. 8A et Figure III. 8B

représentent respectivement l'électroréduction à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ des cations diazonium dC_{12} et dC_{12}Br générés in-situ et la Figure C montre la superposition des premiers cycles enregistrés pour chaque diazonium.

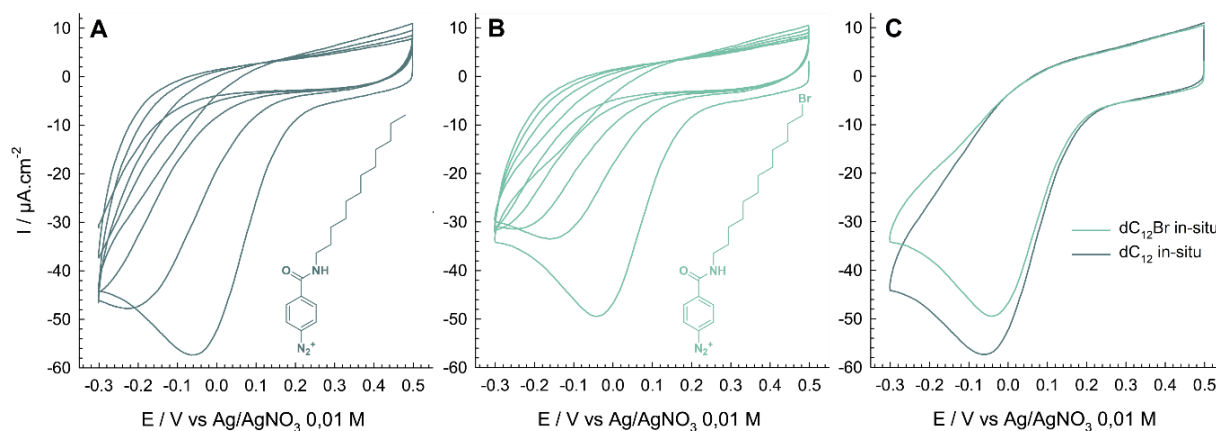


Figure III. 8. A. Voltampérométries cycliques enregistrées sur une électrode de carbone vitreux immergée dans une solution de dC_{12} à 10^{-3} M (aC_{12} 10^{-3} M + tBuONO $5 \times 10^{-3} \text{ M}$), CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B. Voltampérométries cycliques enregistrées dans une solution de dC_{12}Br à 10^{-3} M (aC_{12}Br 10^{-3} M + tBuONO $5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. C. Comparaison du premier cycle de chaque voltampérométrie.

La réduction du cation dC_{12} est observée à $-0,06 \text{ V}$ vs Ag/AgNO_3 $0,01 \text{ M}$. Entre le premier et le second cycle de voltampérométrie, le courant de pic diminue de 20%, puis on observe une passivation progressive sur les cycles suivants. En comparaison, la réduction des cations isolés présentée en Figure III. 4 (voir page 87) implique une passivation plus rapide avec une disparition du système de réduction après le premier cycle. L'augmentation du temps de diazotation in-situ ne permet pas d'obtenir une telle vitesse de passivation. Cette observation va à l'encontre des résultats présents dans la littérature.⁵⁹

Le pic de réduction du diazonium dC_{12}Br se situe à $-0,04 \text{ V}$, c'est-à-dire dans la gamme de potentiel où la réduction du diazonium isolé est observée (i.e. $0,02 \pm 0,05 \text{ V}$). Après le premier cycle, l'électrode est lentement passivée, puis la diminution du signal est analogue à celle observée pour le cation dC_{12} . Les deux diazoniums générés in-situ sont caractérisés par un potentiel de réduction et un courant de réduction voisins. Comme anticipé, la longueur de la chaîne aliphatique permet de gommer l'effet inductif attracteur du brome.

La valeur du potentiel de réduction estimée au chapitre 2 pour le dérivé diazonium dC_{12}Fc (autour de $-0,3 \text{ V}$) n'a pas pu être déterminée précisément et est donc à considérer avec précaution car la vague de réduction est très peu marquée et donc difficilement définissable. Il semble donc hasardeux à ce stade de statuer sur une valeur précise et de présumer de la probabilité de réussite pour la réalisation de couches mixtes $\text{dC}_{12}\text{Fc}/\text{dC}_{12}$ ou $\text{dC}_{12}\text{Fc}/\text{dC}_{12}\text{Br}$ à composition contrôlée.

L'effet passivant des dépôts de dC_{12} et $dC_{12}Br$ générés in-situ a ensuite été sondé par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure III. 9).

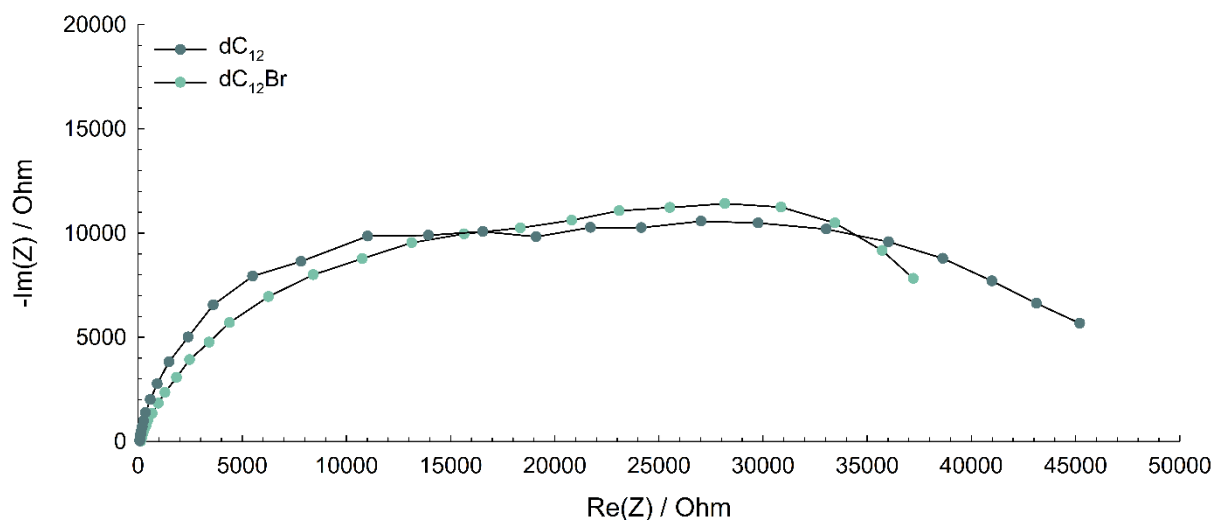


Figure III. 9. Spectres d'impédance électrochimique enregistrés dans une solution aqueuse équimolaire de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ à 5mM et 0,1M de KCl, de 100 kHz à 0,1 Hz.

En comparaison avec les résultats obtenus avec les diazoniums isolés, l'allure des spectres d'impédance est similaire pour les couches obtenues à partir des diazoniums dC_{12} et $dC_{12}Br$ générés in-situ. La partie diffusionnelle est toujours absente. La topologie des couches et leur épaisseur sont donc vraisemblablement proches.

La concentration de surface maximale a été mesurée par microbalance à cristal de quartz. La génération in-situ des diazoniums nécessite d'adapter le protocole de mesure :

- 1) Une solution contenant le précurseur aniline à 10^{-3} M et nBu_4NPF_6 0,1 M a été introduite dans la cellule de microbalance puis la mesure a été lancée en imposant un potentiel anodique de +0,3 V.
- 2) Après stabilisation de la fréquence de vibration du quartz, cinq équivalents de nitrite de tert-butyle ont été ajoutés à la solution.
- 3) Après 10 min de réaction et après stabilisation de la fréquence, un potentiel de -0,2 V vs $Ag/AgNO_3$ a été imposé.

La Figure III. 10 présente les résultats obtenus avec les composés dC_{12} et $dC_{12}Br$ générés in-situ.

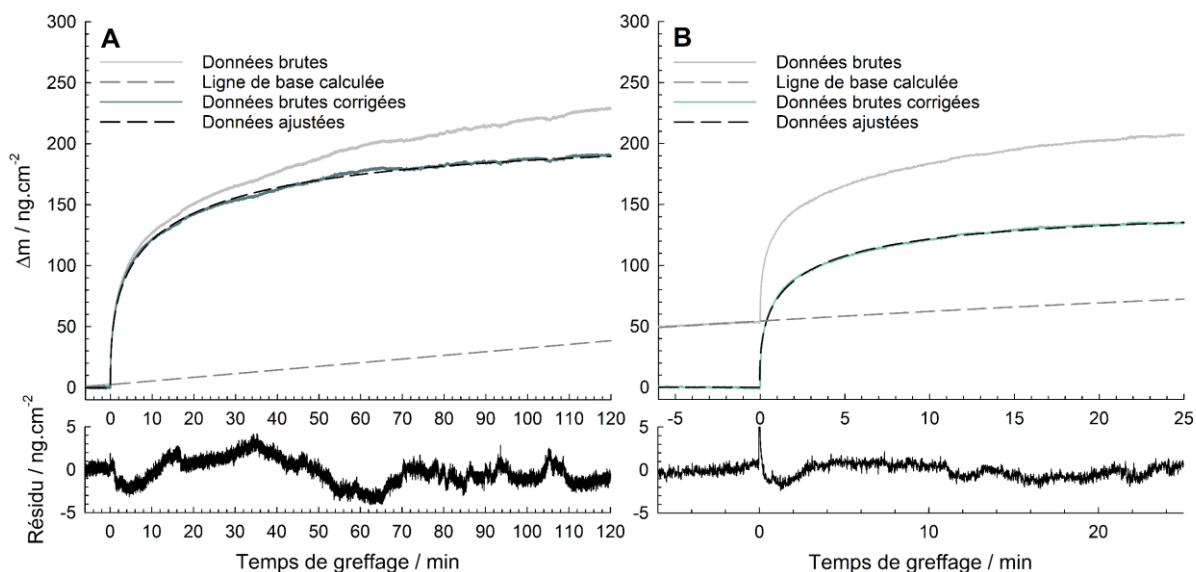


Figure III. 10. A. Prise de masse enregistrée sur un résonateur de quartz recouvert d'un dépôt de carbone dans une solution de dC_{12} 10^{-3} M (aC_{12} 10^{-3} M + $tBuONO$ 5×10^{-3} M), CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M. À $t < 0$ un potentiel de +0,3 V est imposé puis à $t = 0$ min un potentiel de -0,2 V est imposé. La ligne de base est calculée par rapport aux 5 min précédant l'imposition du potentiel puis retranchée aux données brutes pour pouvoir s'ajuster au signal et calculer la valeur théorique de recouvrement maximal. En partie basse : mesure associée au résidu de l'ajustement des données, soit $Résidu(t) = \Delta m_{ajusté}(t) - \Delta m_{corrigé}(t)$. **B.** Expérience identique menée avec une solution de $dC_{12}Br$ 10^{-3} M ($aC_{12}Br$ 10^{-3} M + $tBuONO$ 5×10^{-3} M), CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M

À l'image des mesures faites à partir des diazoniums isolés, une forte prise de masse est observée dès les premières secondes d'imposition du potentiel réducteur (-0,2 V) puis tend vers une limite. La valeur de Γ_{max} obtenue par ajustement des données correspond à $7,3 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻². Au regard de la valeur obtenue en partant du diazonium isolé ($7,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²), il est raisonnable de présumer que l'état final du système est le même lorsque le diazonium est généré in-situ ou isolé : le greffage se limite à la monocouche. La cinétique de greffage est cependant bien plus lente dans le cas du cation généré in-situ. Cette différence est en accord avec la passivation plus lente observée dans le cas des diazoniums générés in-situ sur les voltampérogrammes cycliques des Figure III. 8A et B. Cette différence pourrait provenir d'une concentration en diazonium différente entre les deux expériences en raison d'une diazotation in-situ incomplète.

Une courbe semblable est obtenue dans le cas de $dC_{12}Br$, la stabilisation est cependant atteinte plus tôt ($t = 11$ min). Δm_{max} est ici égal à 143 ng.cm⁻², soit une valeur de concentration de surface Γ_{max} égale à $4,0 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² contre $4,2 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² dans le cas du diazonium isolé. La valeur est donc quasi-identique, que le diazonium soit généré in-situ ou isolé.

Etant donné que la réduction des cations $dC_{12}Fc$ mène à des surfaces fonctionnalisées de manière optimale lorsque celle-ci est réalisée sans induction électrochimique. Le greffage des cations dC_{12} et $dC_{12}Br$ a donc été étudié dans le cadre d'une réduction spontanée et à partir de diazoniums générés in-situ pour se placer dans les mêmes conditions que celles qui seront

utilisées pour co-réduire les deux diazoniums $dC_{12}Fc$ et diluants (dC_{12} ou $dC_{12}Br$) simultanément.

2. Réduction spontanée de diazonium $dC_{12}Br$

Les mesures gravimétriques effectuées durant un greffage spontané n'ont pas permis de caractériser la cinétique de greffage, celle-ci étant manifestement trop lente pour isoler le signal des perturbations et artefacts inhérents à ce type d'expérience. Afin de caractériser la cinétique de greffage d'un film généré par réduction spontanée de $dC_{12}Br$, le suivi de l'évolution de l'effet passivant a donc été réalisé par des mesures systématiques de spectroscopie d'impédance électrochimique en présence d'une sonde redox en solution. La Figure III. 11 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour différents temps d'immersion.

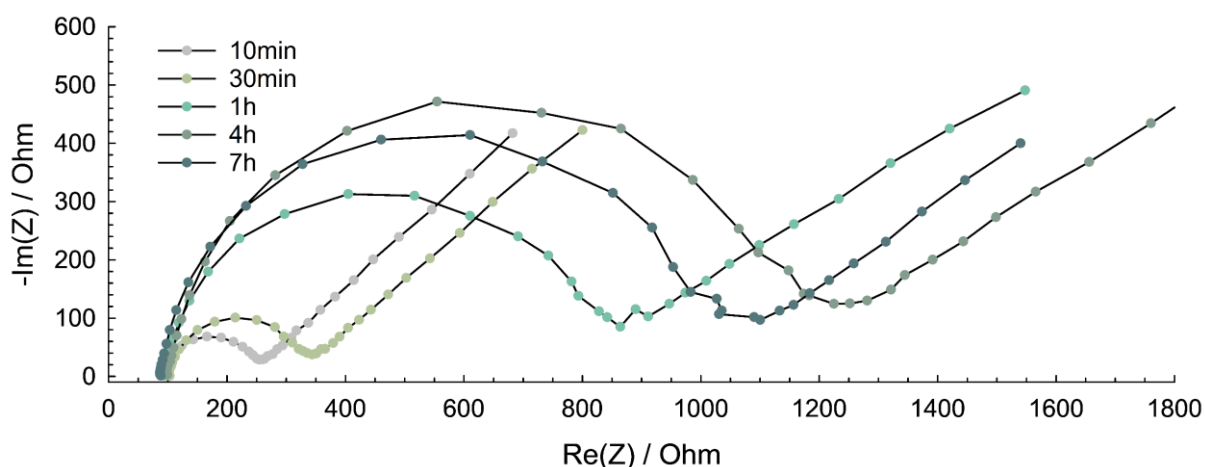


Figure III. 11. Spectres d'impédance électrochimiques enregistrés dans une solution aqueuse équimolaire de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ à 5 mM et 0,1 M de KCl de (200 kHz à 0,1 Hz), en fonction du temps d'immersion des électrodes dans une solution de $dC_{12}Br$ ($\alpha C_{12}Br$ 10^{-3} M + $tBuONO$ 5×10^{-3} M).

Les diagrammes ont été ajustés au modèle de Randles pour calculer la résistance au transfert de charge. Dans ce cas, les spectres présentent une allure cohérente avec le modèle. Les parties limitées par le transfert de charge et le transport de matière sont en effet bien définies. L'évolution de la résistance au transfert de charge en fonction du temps est présentée sur la Figure III. 12.

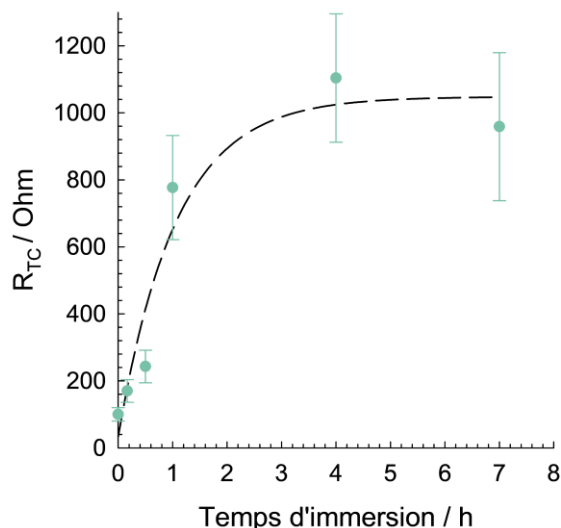


Figure III. 12. Évolution de la résistance au transfert de charge en fonction du temps d'immersion des électrodes dans une solution de $dC_{12}Br$ ($aC_{12}Br 10^{-3} M + tBuONO 5 \times 10^{-3} M$).

On observe cette fois des valeurs plus basses que dans le cas d'un film électrodéposé. Il semble donc que les motifs soient immobilisés en moins grande quantité que dans le cas de films électrodéposés ou que les dépôts formés soit organisés d'une manière différente.

Au vu de l'évolution de la résistance au transfert de charge, le recouvrement maximal est très probablement atteint après environ 2h d'immersion des électrodes. Les valeurs de résistance au transfert de charge se stabilisent autour de $1 \pm 0,2$ k Ω . Des valeurs d'impédance similaires ont déjà été obtenues sur des monocouches organiques élaborées par réduction de nitro-, bromo-, iodo- ou diéthylaminobenzène diazonium.²¹¹

L'ensemble de nos résultats semble montrer que la croissance de la couche organique par réduction électroinduite ou spontanée du cation $dC_{12}Br$ est auto-limitée à la (sub)monocouche, que le diazonium soit généré in-situ ou non. Globalement, les données obtenues par analyse électrochimique des dépôts, microbalance à cristal de quartz et EIS, montrent que les diluants dC_{12} et $dC_{12}Br$ générés in-situ donnent lieu à la formation de couches organiques fines. L'étape suivante consiste à vérifier s'ils sont compatibles avec l'élaboration de couches mixtes à base de ferrocène par co-réduction avec $dC_{12}Fc$.

V. Formation de couches $C_{12}Fc$ diluées

1. Description de la méthodologie

L'objectif est maintenant de former des couches $C_{12}Fc$ diluées par co-réduction avec dC_{12} ou $dC_{12}Br$. La Figure III. 13 présente le principe de cette dilution.

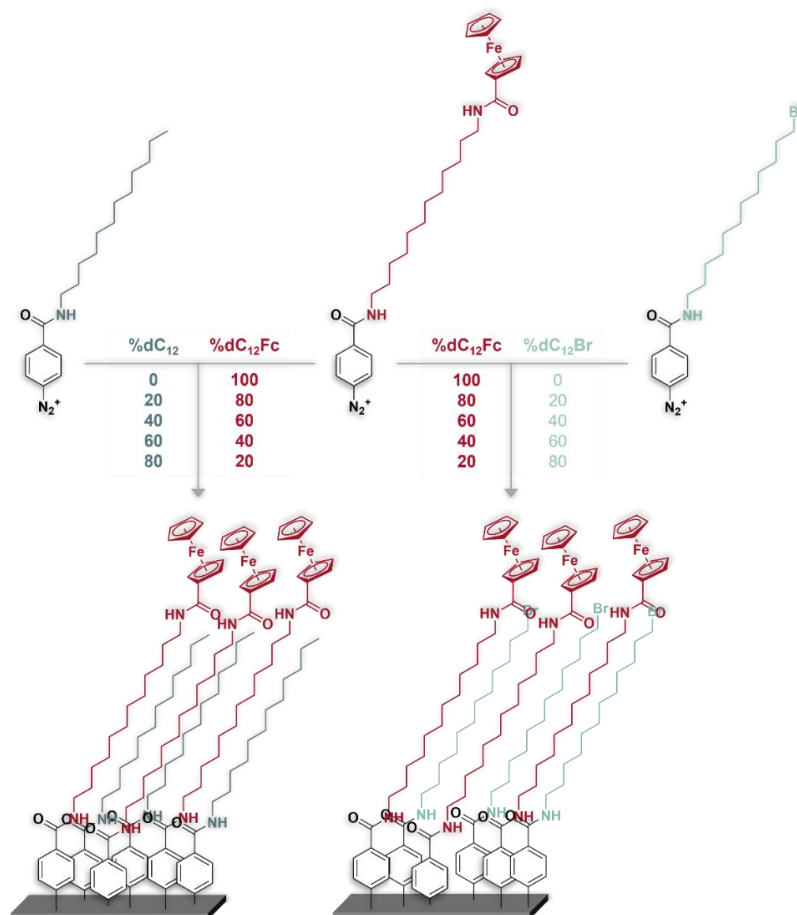


Figure III. 13. Schéma de principe décrivant l'élaboration de couches mixtes obtenues à partir de solutions contenant les binaires dC₁₂Fc/dC₁₂ et dC₁₂Fc/dC₁₂Br en proportions variables.

Les électrodes ont été immergées dans des solutions contenant dC₁₂Fc et un diazonium diluant (dC₁₂ ou dC₁₂Br) dans des proportions variables (100/0, 80/20, 60/40, 40/20 et 20/80), tout en maintenant la concentration totale en diazonium égale à 10⁻³ M.

2. Caractérisation électrochimique des dépôts

Les électrodes de carbone vitreux polies ont été immergées pendant 7h dans les différents mélanges (dC₁₂Fc/dC₁₂ ou dC₁₂Fc/dC₁₂Br de compositions variables), puis rincées et passées aux ultrasons pour désorber les espèces physisorbées, avant d'être analysées par voltampérométrie cyclique. La Figure III. 14 présente les voltampérogrammes obtenus pour les deux séries de dilution.

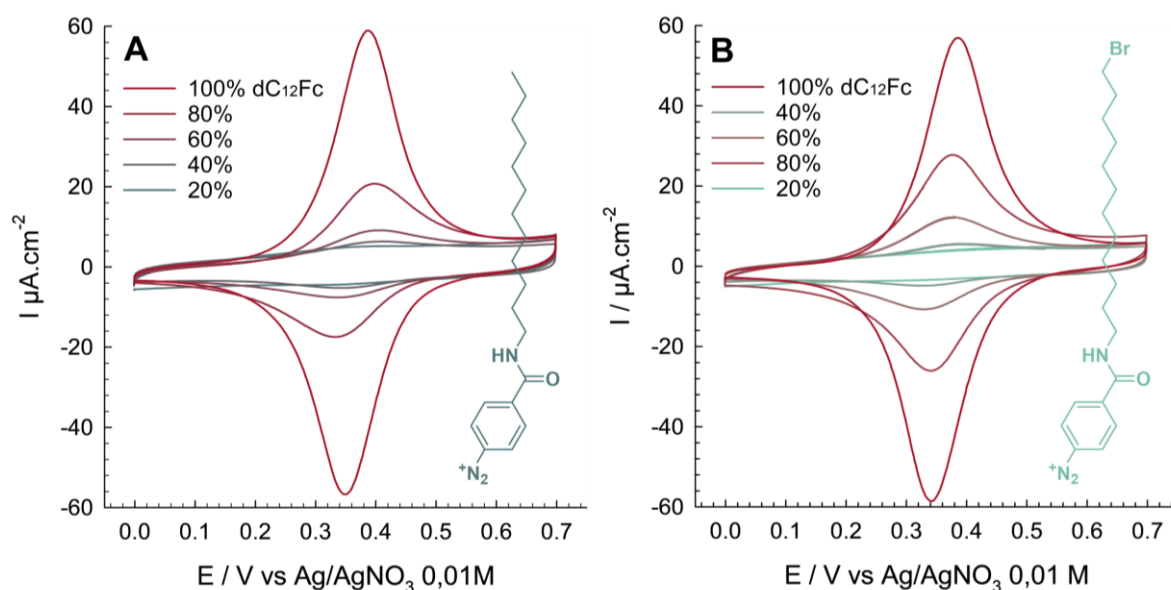


Figure III. 14. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par $dC_{12}Fc$ et dC_{12} ($[dC_{12}Fc] + [dC_{12}] = 10^{-3} M$, $5 \times 10^{-3} M$ de $tBuONO$) en fonction du pourcentage de $dC_{12}Fc$ en solution. Analyse dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M. **B.** Protocole identique appliqué au binaire $dC_{12}Br/dC_{12}Fc$.

Toutes les surfaces modifiées par les binaires $C_{12}/C_{12}Fc$ et $C_{12}Br/C_{12}Fc$ présentent le signal d'oxydation du ferrocène, centré à +0,35 V. Dans le cas des couches mixtes $C_{12}/C_{12}Fc$, l'augmentation du courant (Figure III. 14A) en fonction du pourcentage de $dC_{12}Fc$ en solution est plus lent que pour les couches mixtes $C_{12}Br/C_{12}Fc$ (Figure III. 14B). Pour les deux binaires, la largeur à mi-hauteur des pics passe de 170 mV à 110 mV lorsque la proportion de ferrocène augmente. Cela traduit une distribution de potentiel plus faible et donc une diminution du nombre de populations différentes de ferrocène sur la surface. Les dépôts semblent donc s'homogénéiser lorsque la concentration de surface en ferrocène augmente. Cette tendance est également observée sur des couches incomplètes de motifs $C_{12}Fc$ élaborées à partir de $dC_{12}Fc$ pour des temps courts.

Les analyses des surfaces modifiées par réduction des deux binaires présentent toutes les deux une variation de l'écart pic à pic de 40 mV à 70 mV lorsque la concentration en ferrocène diminue sur la surface. Dans le cas de couches élaborées seulement à partir de $dC_{12}Fc$, l'écart pic à pic suit une tendance inverse en passant de 15 à 60 mV, des concentrations de surface faibles à élevées. L'immobilisation des motifs ferrocène dans une couche mixte par co-immobilisation de motifs $C_{12}Br$ ou C_{12} implique donc un ralentissement du transfert électronique. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de SAMs mixtes à fonctionnalité ferrocène.²¹³

La Figure III. 15 présente l'évolution du taux de recouvrement de surface en ferrocène en fonction du pourcentage de $dC_{12}Fc$ utilisé dans les solutions de fonctionnalisation.

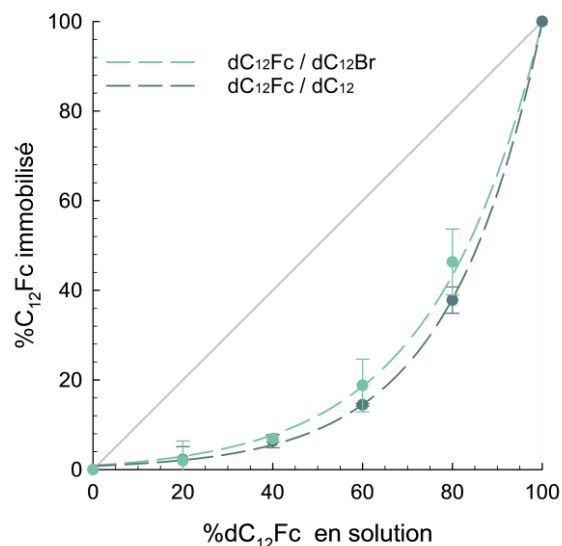


Figure III. 15. Évolution du taux de recouvrement en ferrocène immobilisé en fonction de la fraction molaire de $dC_{12}Fc$ en solution, dilué par aC_{12} ou $aC_{12}Br$, référence visuelle en gris pour un binaire de molécules permettant de transférer les proportions en solution sur la surface. Analyse des surfaces modifiées dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1M, à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Comme attendu, pour les deux types de films mixtes, la quantité de ferrocène immobilisé augmente lorsque le pourcentage de $dC_{12}Fc$ en solution augmente. En revanche, cette tendance n'est pas linéaire, ce qui indique que les proportions des deux entités fonctionnelles immobilisées sont différentes de celles de leurs précurseurs en solution. La proportion de dérivé ferrocène immobilisé est toujours inférieure à la proportion présente en solution. Les diluants dC_{12} et $dC_{12}Br$ s'immobilisent donc plus efficacement que $dC_{12}Fc$. Cette différence dans les cinétiques de greffage est en accord avec la différence de potentiel observée entre la réduction de la fonction aryldiazonium des diluants (dC_{12} & $dC_{12}Br$) et celle du cation $dC_{12}Fc$, qui semble s'élever à 250 mV environ. Les travaux exposés dans l'étude bibliographique (voir page 31) ont montré que cette différence conduit au greffage préférentiel du diazonium le plus facilement réductible, dans notre cas : les diluants.¹⁴²⁻¹⁴⁶ Nos résultats montrent que l'adsorption compétitive des deux entités du binaire est favorable au diluant, ce qui mène à une proportion de surface en ferrocène plus faible qu'en solution.

La courbe de tendance tracée pour les couches mixtes $C_{12}Br/C_{12}Fc$ semble passer par des valeurs légèrement plus élevées que celles obtenues pour les couches mixtes $C_{12}/C_{12}Fc$. La différence de Γ_{max} observée par microbalance à cristal de quartz entre les diluants dC_{12} et $dC_{12}Br$ indique que le diazonium $dC_{12}Br$ s'immobilise en plus faible quantité, ce qui pourrait expliquer cette tendance.

Dans le cas des films mixtes $C_{12}Fc/C_{12}Br$, l'analyse XPS permet d'avoir accès aux concentrations atomiques relatives de chaque espèce, ce qui nous permet de compléter l'information électrochimique obtenue uniquement par le biais de l'étude du groupement ferrocène.

3. Caractérisation des dépôts par XPS

Des surfaces de PPF ont été fonctionnalisées par co-réduction du binaire dC₁₂Fc/dC₁₂Br utilisé en proportions différentes, puis analysées. La Figure III. 16 présente les spectres XPS haute résolution des domaines énergétiques du fer 2p et du brome 3d.

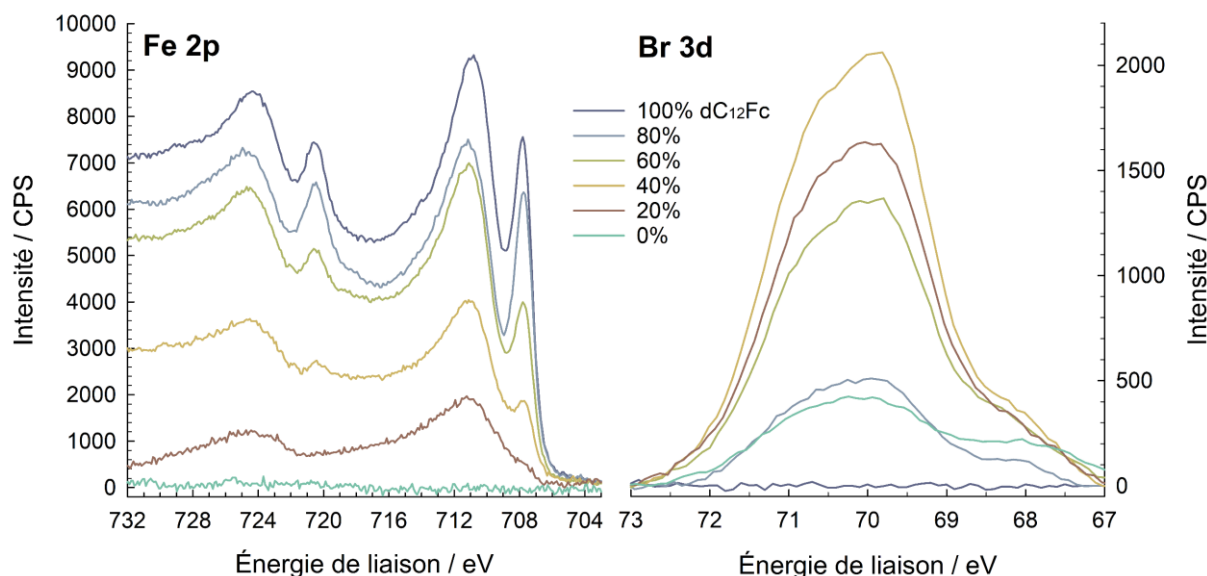


Figure III. 16. Spectres XPS de zone enregistrés sur surface de PPF fonctionnalisée par dC₁₂Fc et dC₁₂Br ($[aC_{12}Fc] + [aC_{12}Br] = 10^{-3} M$, $5 \times 10^{-3} M$ de tBuONO) durant 7h dans CH₂Cl₂. Pour faciliter la lecture, les spectres sont alignés sur leur valeur minimale.

Pour des pourcentages de dC₁₂Fc ou de dC₁₂Br en solution allant de 20 à 100%, les spectres haute résolution montrent tous la présence de fer (Figure III. 16A) ou de brome (Figure III. 16B), respectivement.

Dans le cas du fer, les pics centrés à 708,0 et 720,4 eV proviennent du Fe^{II},¹⁹⁹ et ceux à 711,6 et 724,0 eV du Fe^{III}.²⁰⁰ À mesure que le pourcentage de dC₁₂Fc diminue dans les solutions de fonctionnalisation, l'intensité relative du signal de Fe^{II} par rapport à celui de Fe^{III} diminue. La proportion de fer oxydé dans les surfaces mixtes est donc plus élevée lorsque la proportion de dérivé ferrocène décroît. Cette évolution pourrait éventuellement être due à une oxydation du ferrocène immobilisé par le diazonium dC₁₂Br en solution.

En ce qui concerne les spectres attribués au brome, l'évolution de l'intensité n'est pas cohérente. Le signal obtenu pour une couche déposée par réduction du composé dC₁₂Br seul ne présente pas l'intensité maximale observée. Il semble y avoir, sur la surface, plus de motifs C₁₂Br immobilisés lorsque du ferrocène est également présent, cependant aucune tendance monotone n'est observable.

Les analyses par XPS soulèvent des questions et la structure des couches reste inconnue. Si le ferrocène immobilisé est capable de réduire les diluants utilisés, cela peut poser problème pour l'obtention de monocouches. Cependant, les études voltampérométriques semblent

indiquer malgré tout qu'il est possible de contrôler la concentration surfacique en ferrocène par simple modification de la composition de la solution de greffage.

L'objectif du paragraphe suivant est d'évaluer le gain de contrôle apporté par l'espaceur par rapport à des couches à fonctionnalité Fc/Br élaborées à partir de diazoniums dépourvus d'espaceur.

VI. Immobilisation de diazoniums dépourvus d'espaceur

Des couches mixtes ont été élaborées en utilisant deux cations différents : dC_0Fc et un diluant dC_0Br (Figure III. 17).

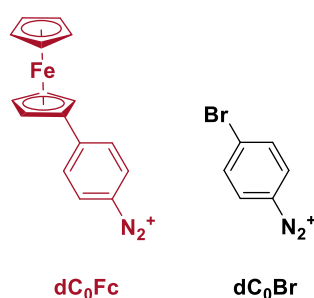


Figure III. 17. Structure des composés dC_0Fc et dC_0Br .

Les cations dC_0Fc et dC_0Br ont été générés in-situ à partir de leurs précurseurs aC_0Fc et aC_0Br , respectivement. Les paragraphes suivants seront d'abord consacrés à l'étude de dC_0Fc puis à la dilution de ces couches par utilisation de dC_0Br .

1. Synthèse des diazoniums dC_0Fc et dC_0Br

Le 4-bromobenzène diazonium, dC_0Br , a été obtenu à partir de la 4-bromoaniline commerciale, notée aC_0Br . La diazotation s'est faite dans les mêmes conditions que celles utilisées pour obtenir $dC_{12}Br$ à partir de $aC_{12}Br$. 5 équivalents de nitrite de tert-butyle ont été ajoutés à une solution de aC_0Br à 10^{-3} M dans le dichlorométhane.

Le 4-ferrocènebenzène diazonium, dC_0Fc , a quant à lui été obtenu en trois étapes à partir du ferrocène (Figure III. 18).

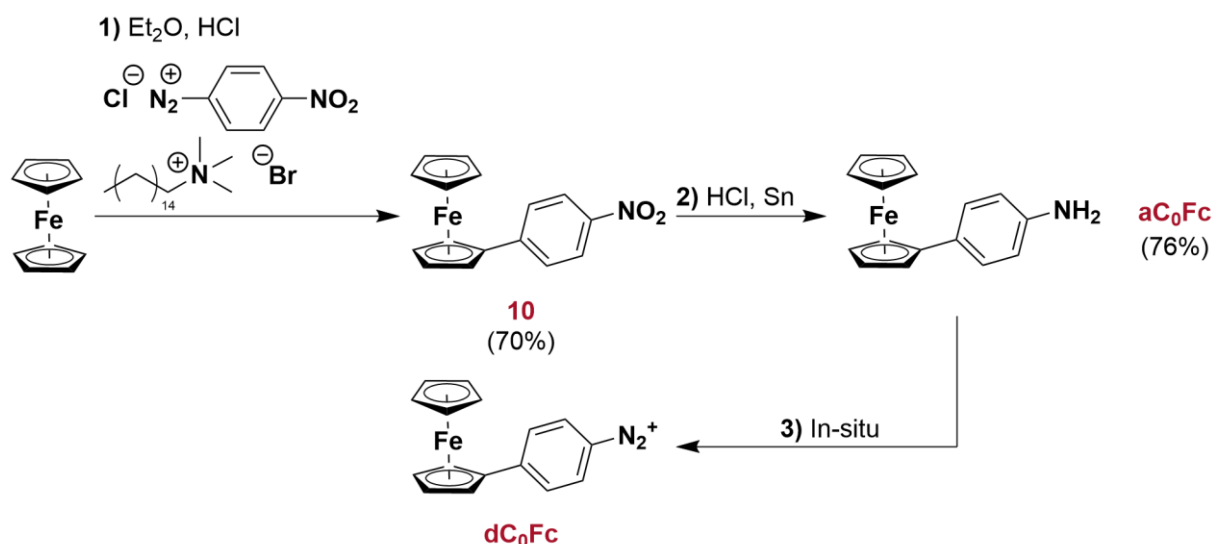


Figure III. 18. Schéma de synthèse du cation diazonium dC_0Fc .

La première étape a pour objectif de coupler le groupement aryle au ferrocène. Pour cela une réaction catalytique par transfert de phase a été menée. Un sel de nitrobenzène diazonium a tout d'abord été formé in-situ dans l'acide chlorhydrique dilué, par action du nitrite de sodium à 0°C sur la 4-nitroaniline. De l'éther diéthylique a ensuite été ajouté pour former une seconde phase dans laquelle le ferrocène a été dissout. Le tensioactif, du bromure d'hexadécyltriméthylammonium, a ensuite été ajouté pour permettre au nitrobenzène diazonium de traverser l'interface et forcer la substitution électrophile avec le ferrocène. Le produit **10** a ainsi été obtenu avec un rendement de 70%.

La seconde étape permet de former l'amine par réduction du groupement nitro pour obtenir le produit **aC₀Fc**. Pour cela, le produit **10** a été dissout dans de l'éthanol puis des granulés d'étain (métal réducteur) ont été introduits. Le donneur d'hydrogène permettant la réduction est ici l'acide chlorhydrique. Le produit **aC₀Fc** a été obtenu après 4h à reflux avec un rendement de 76%. Le rendement global de la synthèse atteint 49%. Les propriétés de ce produit ont ensuite été évaluées par voltampérométrie cyclique.

2. Comportement électrochimique du *p*-ferrocènebenzène diazonium seul

a. Étude de la molécule aC₀Fc en solution

Les propriétés de la molécule **aC₀Fc** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à 10^{-3} M dans le dichlorométhane et $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figure III. 19A présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans cette solution. La Figure III. 19B présente quant à elle l'analyse, dans une solution électrolytique, d'une électrode ayant été utilisée précédemment pour enregistrer les voltampérogrammes présentés en figure A.

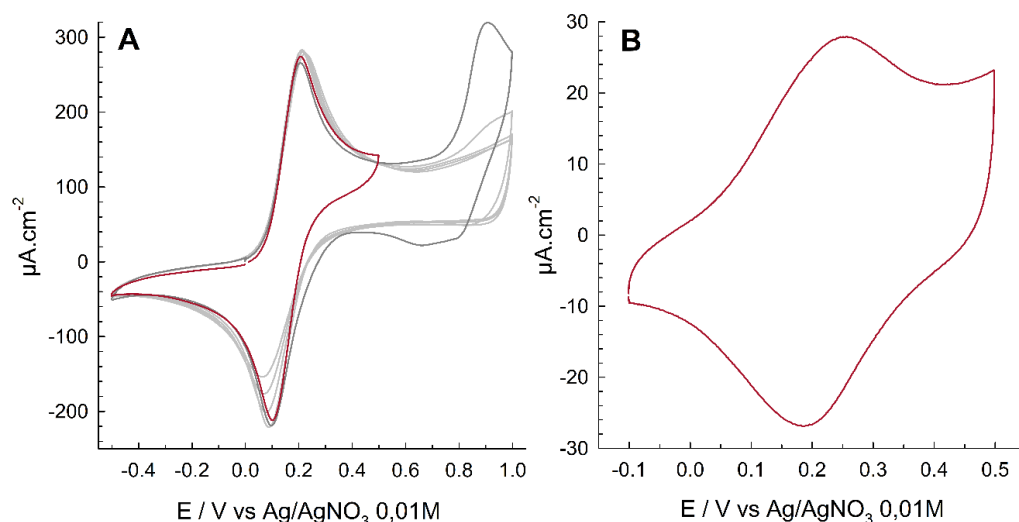


Figure III. 19. A. Voltampérogrammes cycliques enregistés sur une électrode de carbone dans aC₀Fc 10⁻³ M, CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹. **B.** Analyse par voltampérométrie cyclique de l'électrode de carbone modifiée à la Figure 21A, après rinçage et ultrasons dans CH₂Cl₂ (CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹).

Le ferrocène présent dans aC₀Fc s'oxyde à un potentiel de +0,15 V vs Ag/AgNO₃ 0,01 M (Figure III. 19A). La fonction amine s'oxyde à un potentiel de +0,91 V, ce système électrochimique n'est présent qu'au premier cycle. Tel qu'abordé dans le chapitre 2, l'oxydation de l'arylamine permet de former un radical susceptible de réagir avec la surface de l'électrode. Après 5 cycles enregistrés entre -0,5 V et +1,0 V, l'électrode est couverte d'un film ayant une concentration en ferrocène de 3,1 x 10⁻¹⁰ mol.cm⁻² (Figure III. 19B). Le système présente un écart pic à pic de 70 mV et une largeur à mi-hauteur très importante (> 200 mV), qui montre que le dépôt est probablement très hétérogène.

b. Diazotation et électrogreffage du diazonium dC₀Fc

La molécule aC₀Fc a ensuite été diazotée par addition de nitrite de tert-butyle pour mener au cation dC₀Fc. Le diazonium obtenu a ensuite été réduit par voltampérométrie cyclique entre +0,5 V et -0,8 V (Figure III. 20A) puis les électrodes modifiées ont été analysées par voltampérométrie cyclique (Figure III. 20B).

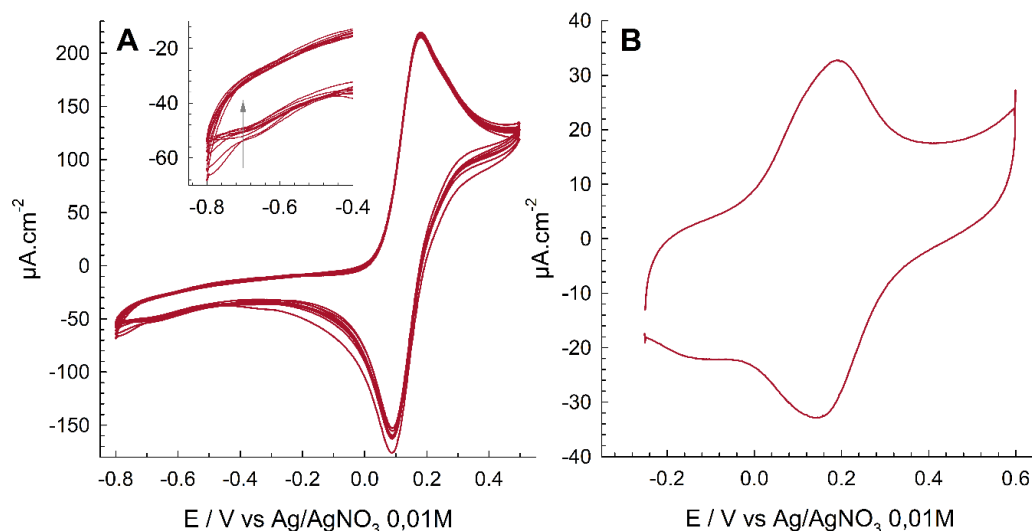


Figure III. 20. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans dC₀Fc 10⁻³ M (aC₀Fc 10⁻³ M + tBuONO 5 × 10⁻³ M), CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 50 mV.s⁻¹. **B.** Analyse par voltampérométrie cyclique de l'électrode de carbone modifiée à la Figure 22A, après rinçage et ultrasons dans CH₂Cl₂ (CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹).

Le potentiel d'oxydation du ferrocène en solution est toujours réversible et situé à +0,15 V, son comportement ne varie donc pas par ajout de tBuONO (Figure III. 20A). Deux vagues de réduction peu marquées sont observables entre -0,6 V et -0,8 V. Les 10 cycles de voltampérométrie enregistrés entre +0,5 V et -0,8 V à 50 mV.s⁻¹ à la Figure A ont permis de déposer un film de ferrocène d'une concentration de $2,2 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² sur l'électrode (Figure III. 20B). Comme cela avait été observé pour dC₁₂Fc et dC₂Fc, la vague de réduction de l'aryldiazonium est difficilement discernable. La valeur du potentiel de réduction semble inférieure de 300 mV à celle observée pour dC₁₂Fc et dC₂Fc. Cette différence s'explique par l'absence d'espaceur dans la structure, qui mène à un enrichissement électronique de la fonction aryldiazonium.

La concentration de surface obtenue par électroréduction du composé dC₀Fc est très faible. Ce résultat est surprenant pour un diazonium sans espaceur mais pas incohérent avec les résultats obtenus avec le diazonium dC₁₂Fc. Les conditions d'électrogreffage présentées dans le chapitre précédent n'ont en effet pas permis de réduire dC₁₂Fc efficacement sur surface. Ces conditions d'électroréduction n'avaient mené qu'à des dépôts de concentration de surface faible ($< 4 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²), inférieure à la concentration de surface théorique maximale et à celle obtenue par réduction spontanée. Face à ce constat, il semble donc naturel d'étudier la réduction de dC₀Fc par voie spontanée.

c. Réduction spontanée du diazonium dC₀Fc

Un voltampérogramme cyclique enregistré sur une surface de carbone vitreux fonctionnalisée par greffage spontané de motifs C₀Fc est présenté à la Figure III. 23, en comparaison du voltampérogramme obtenu sur une surface modifiée par électroréduction.

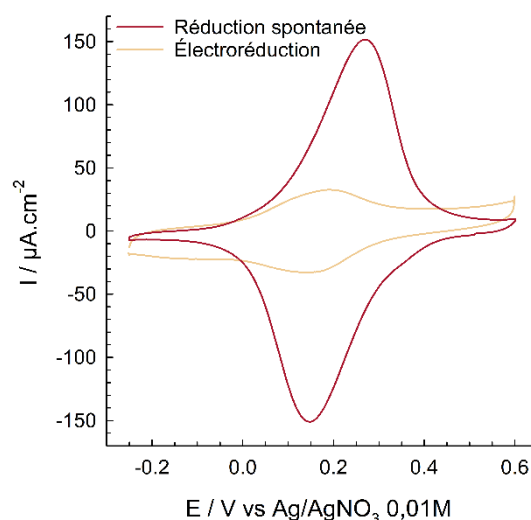


Figure III. 21. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux modifiée soit une nuit par réduction spontanée de dC_0Fc 10^{-3} M (aC_0Fc 10^{-3} M + $tBuONO$ 5×10^{-3} M) (rouge), soit par électroréduction via 10 cycles de voltampérométrie cyclique entre +0,5 V et -0,8 V à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (beige). Analyse dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le système observé sur le voltampérogramme enregistré sur la couche organique formée par greffage spontané est centré à +0,19 V et présente un courant d'oxydation très important par rapport aux surfaces modifiées par voltampérométrie cyclique. Le système est caractérisé par un écart pic à pic de 188 mV à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur de 178 mV. L'écart important de ces valeurs à la théorie révèle une forte disparité d'environnements chimiques, ce qui semble indiquer que les motifs redox sont immobilisés de manière désorganisée. L'intégration révèle une concentration de surface en ferrocène de $28 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, soit une valeur environ 13 fois supérieure à celle obtenue par électroréduction. La fonctionnalisation de surfaces par réduction de dC_0Fc semble donc bien plus favorable par greffage spontané. Ce phénomène contre intuitif mais analogue à celui observé pour tous les dérivés diazonium de ferrocène étudiés dans ce travail de recherche reste incompris. La réduction spontanée a été la méthode utilisée pour l'élaboration des couches mixtes C_0Fc/C_0Br car elle permet le dépôt de couches plus denses et autorise une comparaison avec les couches mixtes $C_{12}Fc/C_{12}Br$, obtenues dans des conditions similaires.

3. Co-réduction des cations dC_0Fc et dC_0Br

Des surfaces ont été fonctionnalisées par co-réduction spontanée de dC_0Fc et dC_0Br . Les électrodes ont été immergées dans des solutions de concentration totale en diazonium 10^{-3} M mais contenant des ratios dC_0Fc/dC_0Br variables. La Figure III. 22A présente les résultats obtenus lors des études voltampérométriques enregistrées sur ces surfaces modifiées. Les pics d'oxydation ont permis de déterminer l'évolution de la concentration de surface en ferrocène en fonction du rapport des concentrations de diazoniums en solution.

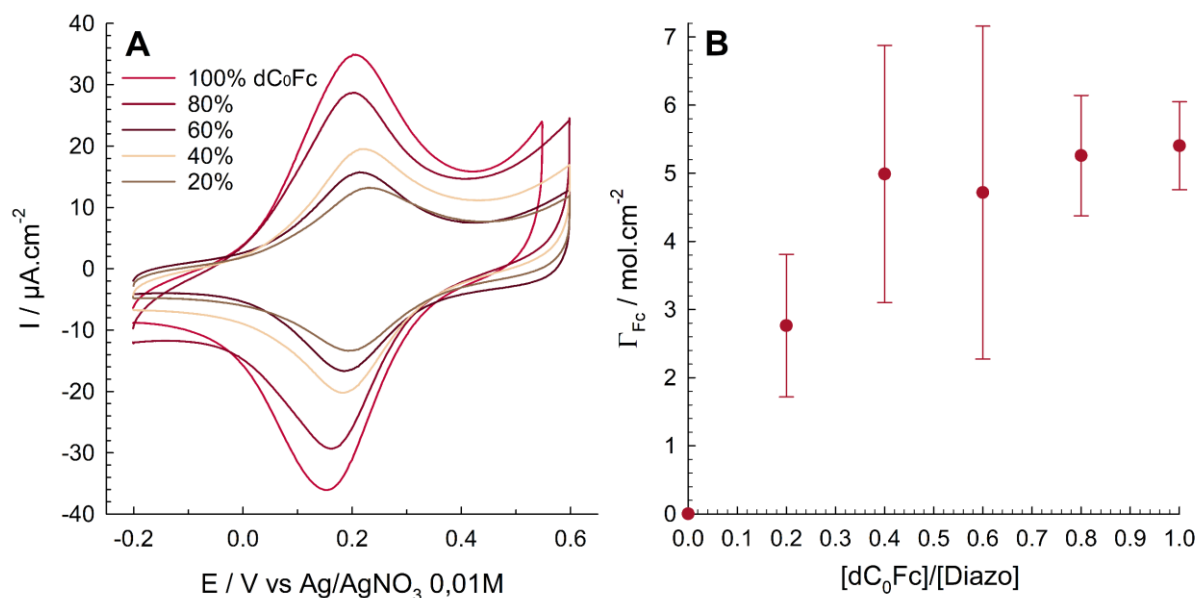


Figure III. 22. A. Voltampérommes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux modifiée par 7h de réduction spontanée dans des solutions composées de $[dC_0Fc] + [dC_0Br] = 10^{-3} M$ ($[aC_0Fc] + [aC_0Br] = 10^{-3} M + tBuONO 5 \times 10^{-3} M$), avec $\%dC_0Fc = 100, 80, 60, 40, \text{ ou } 20\%$. Analyse dans CH_2Cl_2 , $nBu_4NPF_6 0,1 M$ à $100 mV.s^{-1}$. **B.** Représentation de la concentration de surface en ferrocène des dépôts en fonction des ratios $[dC_0Fc]/[Diazo]$ des solutions. Les barres d'erreur représentent un intervalle contenant les résultats de trois mesures distinctes.

Les systèmes observés sur les voltampérommes cycliques enregistrés sur des dépôts de dC_0Fc/dC_0Br présentent un signal d'oxydation du fer centré à un potentiel variable en fonction de la concentration de surface soit $\Delta E = 195 \pm 20 mV$ (Figure III. 22A). Le système est caractérisé par un écart pic à pic compris entre 30 et 55 mV. Globalement, l'augmentation du pourcentage de cation dC_0Fc en solution implique une augmentation du courant attribué au système Fc^+/Fc immobilisé. On note en revanche une forte disparité des valeurs de concentration de surface obtenues pour chaque pourcentage utilisé (Figure III. 22B). Les résultats obtenus semblent très aléatoires, ce qui rend difficile l'obtention d'une concentration de surface précise pour une solution de greffage donnée. En comparaison, les résultats présentés sur des couches mixtes $C_{12}Br/C_{12}Fc$ permettent de prévoir bien plus aisément le taux de recouvrement obtenu en fonction du ratio de molécules utilisé en solution.

VII. Bilan

Le design des cations dC_{12} et $dC_{12}Br$ permet d'autolimiter la croissance des films à une monocouche. Leur utilisation lors d'une co-réduction spontanée $dC_{12}/dC_{12}Fc$ et $dC_{12}Br/dC_{12}Fc$ sur surface de carbone a autorisé le contrôle des proportions de ferrocène immobilisé sur l'électrode en faisant varier les proportions de cations en solution. Une étude comparative avec un binaire de diazonium dépourvu d'espaceur a démontré indiscutablement le rôle, et donc l'apport de celui-ci pour la limitation de la croissance de la couche organique ainsi que pour l'obtention de résultats reproductibles.

Cependant, nous devons être conscients des limites de cette approche car les analyses par XPS des couches mixtes n'ont pas permis de quantifier finement la quantité de diluant immobilisé. Le concept présenté dans le chapitre 2, impliquant la croissance autolimitée de monocouches, repose sur l'hypothèse que le transfert électronique entre l'électrode et les diazoniums en solution est interrompu après dépôt d'une seule couche, grâce à la longueur des motifs organiques. Dans le cas où les fonctions ferrocène immobilisées ou dissoutes seraient capables de réduire les diazoniums diluants présents en solution, cette hypothèse ne tiendrait plus car une source d'électrons extérieure permettrait de générer des radicaux et donc de poursuivre le greffage au-delà de la monocouche. L'élaboration de couches mixtes a mis en lumière les limites du cation $dC_{12}Fc$. Dans l'optique d'avoir un meilleur contrôle sur la croissance des couches, il est maintenant nécessaire de passer d'un motif redox oxydable à un motif redox réductible n'autorisant pas de réaction redox entre groupement fonctionnel et aryldiazonium des composés diluants.



Chapitre IV : Immobilisation d'un composé réductible : le pérylène diimide

I. Introduction

Les résultats obtenus avec les dérivés du ferrocène montrent que la méthodologie développée dans ce travail a un impact positif sur le contrôle du greffage par réduction de sels d'aryldiazonium. L'immobilisation est en effet autolimitée, le dépôt d'une monocouche sur la surface entraînant une interruption du transfert électronique entre la surface et les espèces en solution. De plus, les proportions des deux entités composant les couches fonctionnelles diluées par un motif innocent obtenues par co-réduction de deux diazoniums semblent contrôlables. Cependant les analyses par XPS de matériaux $C_{12}Fc/C_{12}Br$ posent des difficultés d'interprétation et il n'est pas possible de s'appuyer sur ces résultats pour caractériser finement ces couches mixtes.

Une autre sonde redox, le pérylène diimide (PDI) tétrachloré, a donc été choisie. Contrairement au ferrocène, le PDI tétrachloré se réduit dans la même gamme de potentiel que les sels de diazonium, excluant de fait, un transfert électronique de type donneur-accepteur. Des travaux menés antérieurement sur des monocouches auto-assemblées de PDI tétrachloré ont permis de montrer que cette sonde redox était facilement caractérisable par XPS. De plus, les connaissances accumulées sur ce type de couches offrent une base solide de compréhension des propriétés d'un matériau à fonctionnalité PDI.

Ce chapitre présente tout d'abord les caractéristiques générales des PDI puis la synthèse du dérivé envisagé et les résultats obtenus lors de son immobilisation sur surface de carbone. Enfin, un mécanisme électrochimique faisant intervenir des transferts électroniques couplés à des réactions chimiques homogènes et des cinétiques d'adsorption sera proposé pour interpréter nos résultats.

II. Généralités sur le pérylène diimide

Les dérivés du PDI ont été synthétisés et brevetés pour la première fois en 1913 par M. Kardos.²¹⁴ Ces composés ont longtemps été utilisés comme pigments en raison de leur forte coloration rouge et de leur stabilité élevée face aux conditions environnementales. Leur utilisation a peu à peu diffusé vers d'autres domaines grâce à leur structure autorisant une large gamme de substitution (Figure IV. 1).

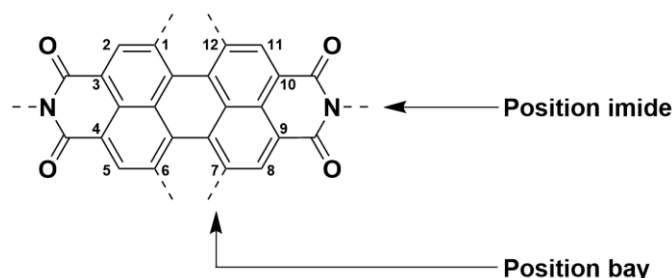


Figure IV. 1. Structure du pérylène diimide et nomenclature des différentes positions substituables.

Le PDI possède un cœur aromatique substitué par des groupes imides électroattracteurs en positions 3,4 et 9,10. Les positions bay (positions 1, 6, 7 et 12) permettent de connecter directement des substituants au système aromatique. L'effet électronique de ces groupes influence fortement les propriétés électroniques du PDI. La substitution des positions imides, quant à elle, n'implique pas de modification du cœur aromatique. Celle-ci n'a donc un impact que sur la solubilité et les propriétés d'agrégation, ce qui permet de contrer les fortes interactions π - π engendrées par la planéité du cœur. Cette planéité peut être également altérée par l'introduction de quatre chlores en position bay, conduisant à un angle de 37° entre les deux entités naphthalènes.²¹⁵

Ce composé est réductible deux fois et conduit à la formation du radical anion $\text{PDI}^{\cdot-}$ et du dianion PDI^{2-} . En 1999 la structure des formes réduites du PDI a été proposée, puis confirmée par des simulations (Figure IV. 2)

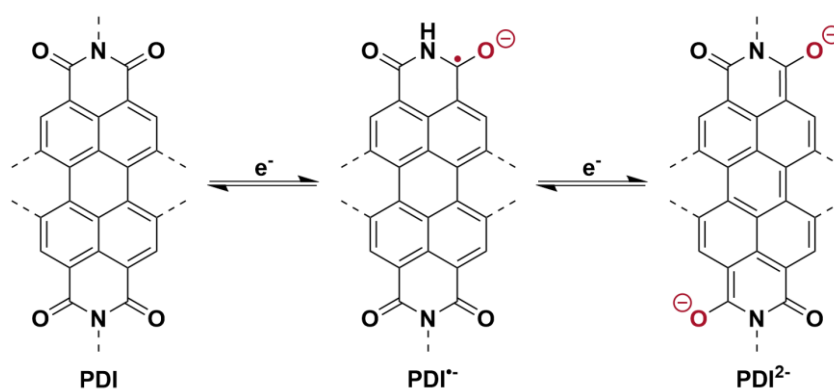


Figure IV. 2. Structure adoptée par le PDI après réduction mono- et bi-électronique.

L'électron gagné lors de la première réduction est localisé sur un atome d'oxygène, en raison de son effet électroattracteur. La répulsion coulombique implique une localisation de la seconde charge à l'opposé du noyau pérylène, en position trans. En 2015, cette hypothèse a été expérimentalement confirmée par Frank Würthner et coll. par l'étude cristallographique d'un dianion PDI^{2-} isolé.^{216,217}

Les spectres d'absorption et d'émission d'un dérivé PDI présentent une structure de bande caractéristique (Figure IV. 3).²¹⁸

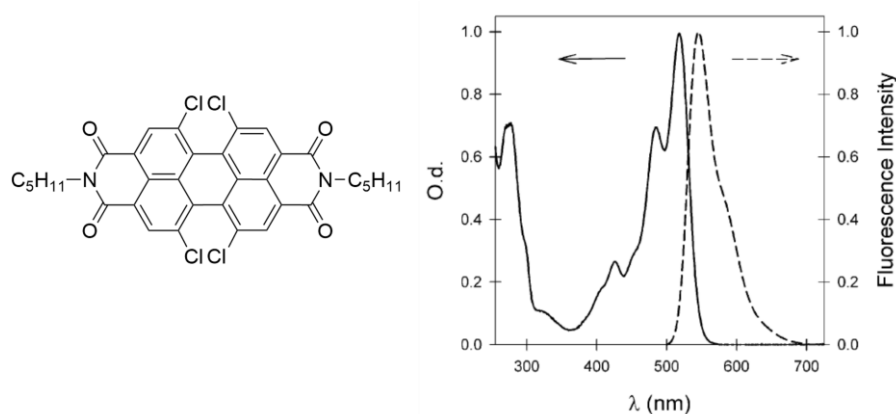


Figure IV. 3. Spectres d'absorption UV-visible et de fluorescence du pérylène dipentylimide tétrachloré. Adapté de la référence 218.

La structure vibronique du spectre d'absorbance se compose de trois transitions $\pi\text{-}\pi^*$ localisées entre 430 et 550 nm, et possédant un coefficient d'extinction molaire pouvant atteindre $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.^{219,220} Le spectre d'émission est souvent l'image en miroir des deux premières transitions électroniques $S_0\rightarrow S_1$ et $S_0\rightarrow S_2$ (un maximum d'émission suivi d'une transition à plus basse énergie). Dans le cas d'un dérivé PDI analysé dans des conditions diluées, les rendements quantiques de fluorescence mesurés sont très souvent proches de 100%.²²¹

Les deux réductions impliquent de fortes modifications du spectre d'absorption visible. Un déplacement bathochrome de toute la structure vibronique et une augmentation du coefficient d'absorption molaire sont souvent observés.²¹⁷ Ces processus redox impliquent également une extinction de la fluorescence.

Leur stabilité, ainsi que la possibilité d'introduire facilement des groupements fonctionnels variés dans leur structure font des PDI des composés optiquement et électrochimiquement actifs performants.^{222,223} Ces dérivés sont donc de nos jours utilisés dans de nombreux domaines tels que le photovoltaïque organique,²²⁴ la photocatalyse,²²⁵ la détection et photo-oxydation de polluants²²⁶ ou les semi-conducteurs de type n.²²⁷

III. Design & synthèse du diazonium dC₁₂PDI

La molécule cible dC₁₂PDI (Figure IV. 4) utilisée pour cette étude possède une structure analogue à celle du précurseur dC₁₂Fc,²²⁸ soit un groupement aryldiazonium portant, en position para, une chaîne aliphatique à 12 atomes de carbone fonctionnalisée par un groupement PDI terminal.

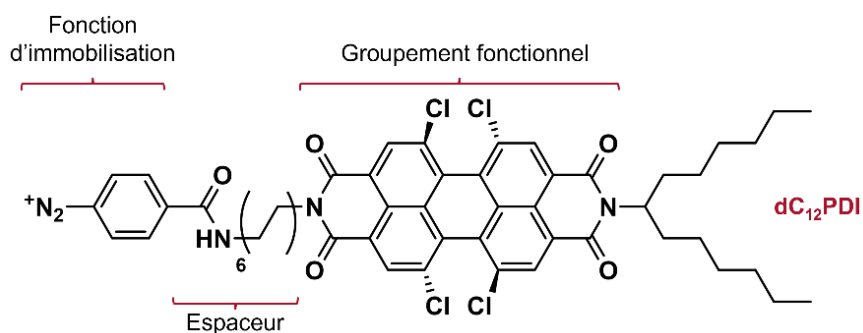


Figure IV. 4. Structure de la molécule cible dC₁₂PDI.

Les dérivés PDI sont connus pour dimériser grâce aux interactions supramoléculaires imide-imide et π - π . Pour obtenir la meilleure solubilité possible, un PDI tetrachloré (rupture de planéité du cœur) fonctionnalisé par une chaîne 1-hexylheptyle (encombrement des positions imide) a été choisi.

Les tentatives d'isolation du composé dC₁₂PDI ayant été infructueuses, celui-ci a été généré in-situ, à partir du dérivé aniline aC₁₂PDI dont la synthèse en quatre étapes est décrite sur la Figure IV. 5.

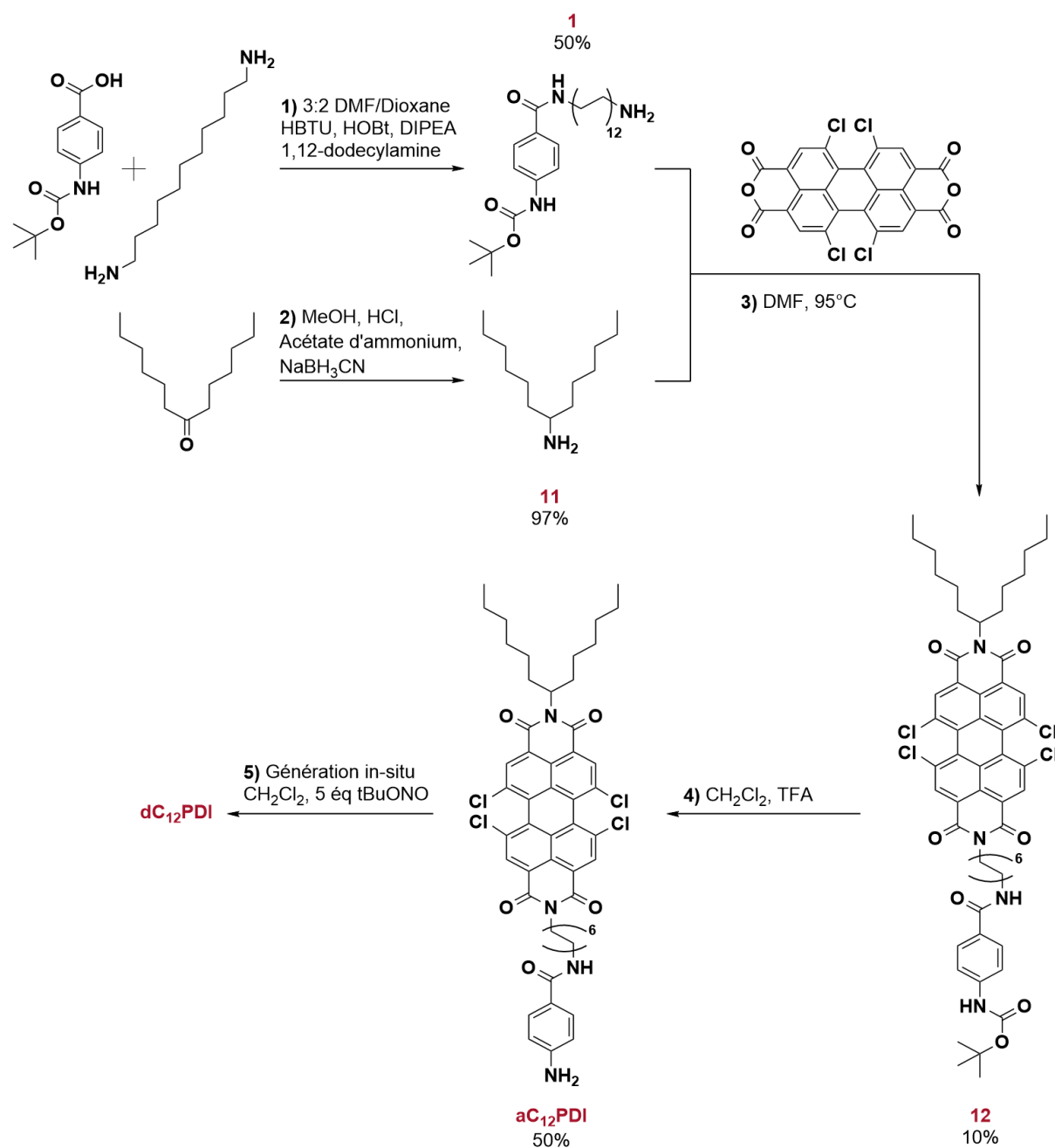


Figure IV. 5. Schéma de synthèse du composé dC₁₂PDI.

Les premières étapes 1 et 2 correspondent à la synthèse des deux dérivés aminés nécessaires à la dissymétrisation du pérylène dianhydride. La synthèse du composé 1 est décrite dans le chapitre 1 (page 47).

Le composé 11 a été obtenu avec un rendement de 97%, par amination réductrice de la tridécan-7-one en présence d'acétate d'ammonium et de cyanoborohydrure de sodium dans un milieu méthanol/acide chlorhydrique, selon une procédure décrite dans la littérature.²²⁹

La troisième étape repose sur l'attaque nucléophile des amines 1 et 11 sur les fonctions anhydride du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique en solution dans le DMF à 95°C.

L'amine **1**, moins réactive que l'amine **11**, a été ajoutée en premier. L'amine **11** a ensuite été ajoutée après consommation totale de l'amine **1**. Le produit a été obtenu avec un rendement de seulement 10%. L'obtention d'un mélange de composés symétriques résultant de la double attaque de l'amine **1** ou de la double attaque de l'amine **11** et de composés dissymétriques (dianhydrides n'ayant réagi que sur une fonction) est responsable du faible rendement cette réaction.

L'étape **4**, correspondant à la déprotection de l'aniline protégée par le groupement Boc, a été réalisée par action de l'acide trifluoroacétique. L'utilisation de TFA pur a mené à la dégradation du produit aC₁₂PDI. Contrairement aux précédents précurseurs amine (aC₁₂Fc, aC₂Fc, aC₁₂ et aC₁₂Br), le composé a donc été déprotégé dans une solution diluée de TFA. Le composé aC₁₂PDI a été obtenu avec un rendement de 50% et un rendement global très faible de 2,5%.

IV. Propriétés physico-chimiques de la molécule aC₁₂PDI en solution

Le dérivé PDI a été caractérisé sous sa forme aniline. L'objectif est de vérifier que la formation des fonctions imide n'affecte pas les propriétés du pérylène.

1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible

La Figure IV. 6 présente le spectre d'absorption UV-visible de la molécule aC₁₂PDI.

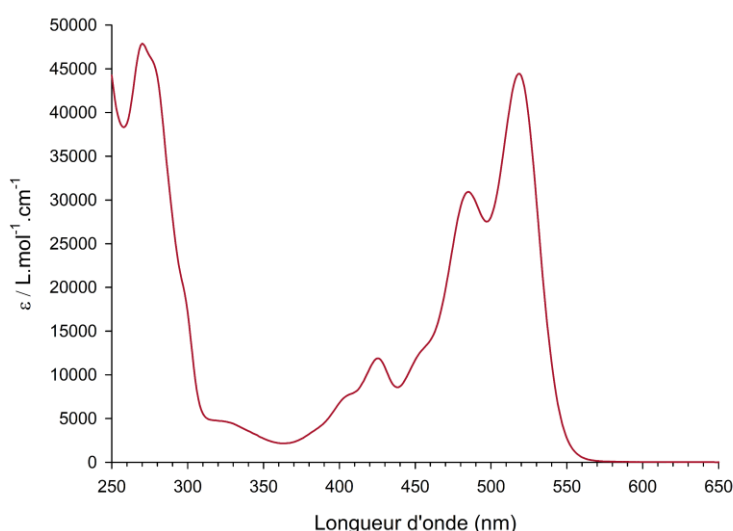


Figure IV. 6. Spectre d'absorption UV-visible de aC₁₂PDI à 2.10⁻⁵ M dans le dichlorométhane en présence de nBu₄NPF₆ à 2.10⁻³ M.

Les maxima d'absorption localisés à 518, 484, 425 et 270 nm, ainsi que les épaulements à 450, 400 et 330 nm, correspondent aux transitions π - π^* du dérivé PDI tetrachloré. Le spectre est donc bien typique d'un dérivé de pérylène diimide. La bande la plus intense localisée dans la zone du spectre visible possède un coefficient d'absorption molaire de 45 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. En se basant sur le spectre de la molécule aC₁₂Fc enregistré dans les mêmes conditions, la bande attribuée à la transition π - π^* de la fonction aniline est attendue aux alentours de 270 nm

(Figure II. 11). Sur la Figure IV. 6 cette bande se superpose à l'une des bandes caractéristiques du PDI ; il est donc difficile, en s'appuyant seulement sur ce spectre, d'affirmer que ce groupement est présent, cependant les analyses par RMN ont bien mis en évidence la présence du groupement aniline dans la molécule.

2. Comportement électrochimique du composé aC₁₂PDI en solution

Les propriétés redox de la molécule ont ensuite été sondées par voltampérométrie cyclique à des vitesses de balayage allant de 10 mV.s⁻¹ à 1 V.s⁻¹. Les voltampérogrammes sont présentés à la Figure IV. 7A et l'évolution du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est représenté en Figure IV. 7B.

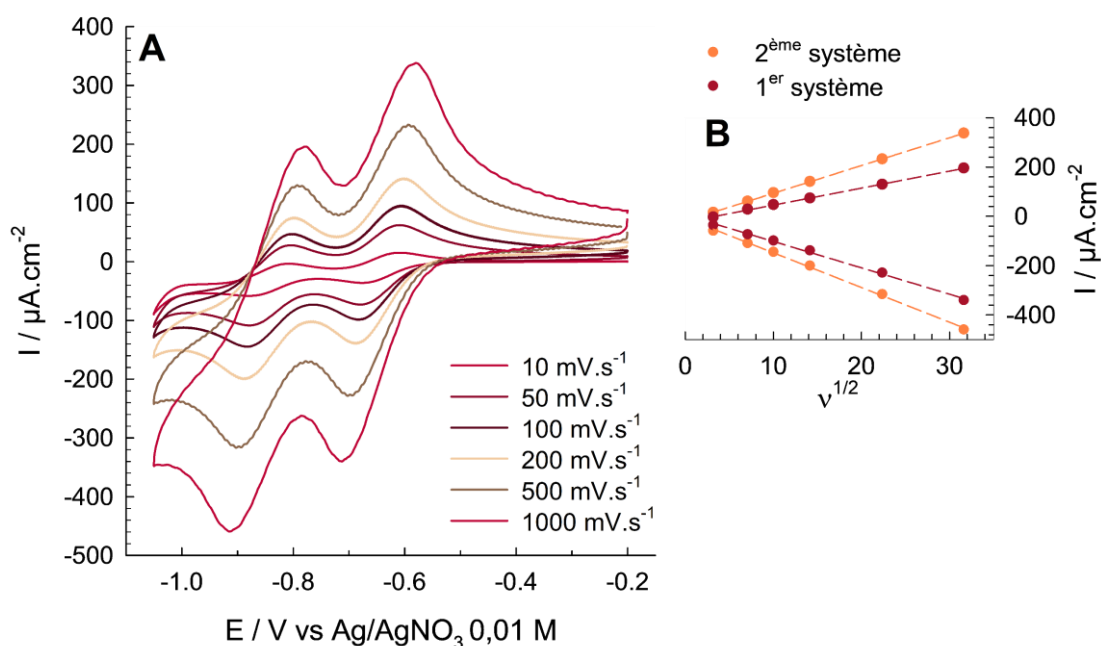


Figure IV. 7. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de aC₁₂PDI à 10⁻³ M à différentes vitesses de balayage (CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M). **B.** Représentation du courant des pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Les voltampérogrammes présentent deux systèmes de réduction centrés respectivement à -0,64 et -0,84 V (Figure IV. 7A).²³⁰ À une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹, les systèmes sont caractérisés par un écart pic à pic de 77 mV, proche de la valeur théorique de 59 mV prédite par la théorie. Le transfert électronique est donc rapide, ce qui est typique des dérivés du PDI.^{231,232}

L'équation de Randles-Sevcik est définie pour un système réversible en solution de la manière suivante :

$$i_p = 0,4463 \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} AC \sqrt{Dv} \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

- **C** la concentration de l'espèce en mol.cm⁻³
- **D** le coefficient de diffusion en cm².s⁻¹

La Figure IV. 7B montre que la représentation du courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage résulte en une droite pour les deux processus redox de la molécule aC₁₂PDI, comme le prédit l'équation IV.1. Les deux réductions sont donc réversibles.

3. Caractérisation spectroélectrochimique du composé aC₁₂PDI en solution

Les propriétés d'absorption des dérivés du PDI sont directement liées à l'état redox du cœur aromatique. L'évolution de ces propriétés a été sondée grâce à un banc de mesure conçu et assemblé au laboratoire par Olivier Alévêque et Éric Levillain.^{233,234} Cet appareil permet d'étudier, en fonction du potentiel imposé, les caractéristiques spectrales de molécules en solution ou immobilisées sur l'électrode. Il est ainsi possible de relier la signature spectrale d'une espèce à son état redox. Le banc de mesure fonctionne en mode réflexion et la valeur mesurée est une variation de l'absorbance, rapportée à la valeur de référence obtenue en moyennant les 10 premiers spectres (voir page 183). Les données spectroélectrochimiques obtenues se présentent sous la forme d'une représentation tridimensionnelle présentant la variation de l'absorbance (ΔAbs) en fonction du temps (s) et de la longueur d'onde (nm). Au cours de l'expérience, les espèces produites ou consommées, absorbant dans la gamme de longueurs d'onde sondée, apparaissent sur la représentation en bandes positives (rouge) ou négatives (bleues) respectivement.

La Figure IV. 8. présente les résultats obtenus via cette technique lors de l'analyse de la molécule aC₁₂PDI en condition de couche mince, dans le dichlorométhane et en présence d'électrolyte support.

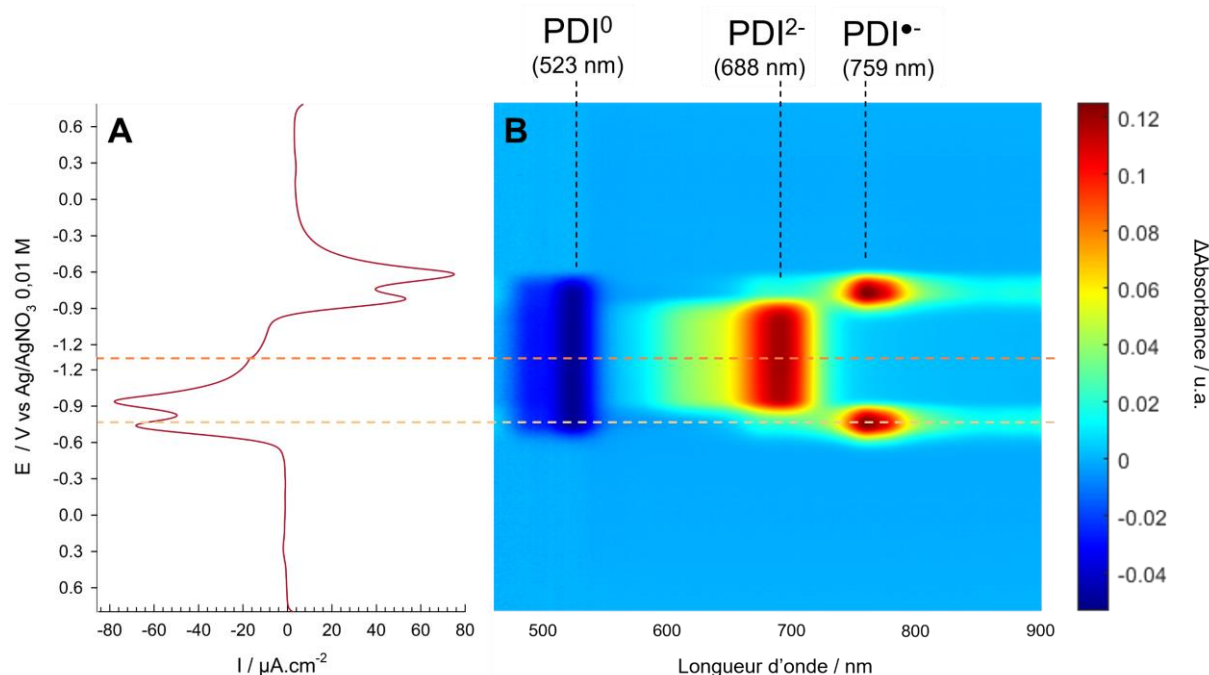


Figure IV. 8. A. Voltampéromètre cyclique enregistré dans une solution de $aC_{12}PDI$ à 10^{-3} M (CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à 10 mV.s $^{-1}$) en condition de couche mince. **B.** Évolution de l'absorbance enregistrée durant la mesure du voltampéromètre.

Le voltampéromètre cyclique représenté sur la Figure IV. 8A a été "déplié" en fonction du temps pour permettre une comparaison directe avec la mesure spectroélectrochimique. Il met en évidence les deux réductions successives du PDI en $PDI^{\bullet-}$ et PDI^{2-} , localisées respectivement à -0,70 puis -0,91 V et les deux ré-oxydations associées à -0,62 V et -0,81 V. La Figure IV. 8B permet de suivre la variation d'absorbance de la couche de solution analysée en fonction du potentiel appliqué. À 523 nm, la variation d'absorbance négative observée dès la première réduction de la molécule $aC_{12}PDI$ correspond à la disparition de l'espèce neutre. Cette diminution d'absorbance se fait au profit de bandes localisées à plus basse énergie. La première réduction est synchronisée avec l'apparition d'un signal à 759 nm appartenant à l'espèce $aC_{12}PDI^{\bullet-}$ puis la seconde réduction s'accompagne d'une disparition de ce nouveau signal en faveur d'un second à 688 nm, attribué à la formation du composé $aC_{12}PDI^{2-}$. Les spectres obtenus aux maxima d'absorption pour chaque système (lignes pointillées orange, à -0,84 V et -1,30 V) permettent de comparer les coefficients d'absorption molaires de ces différents intermédiaires redox et la structure des bandes (Figure IV. 9).

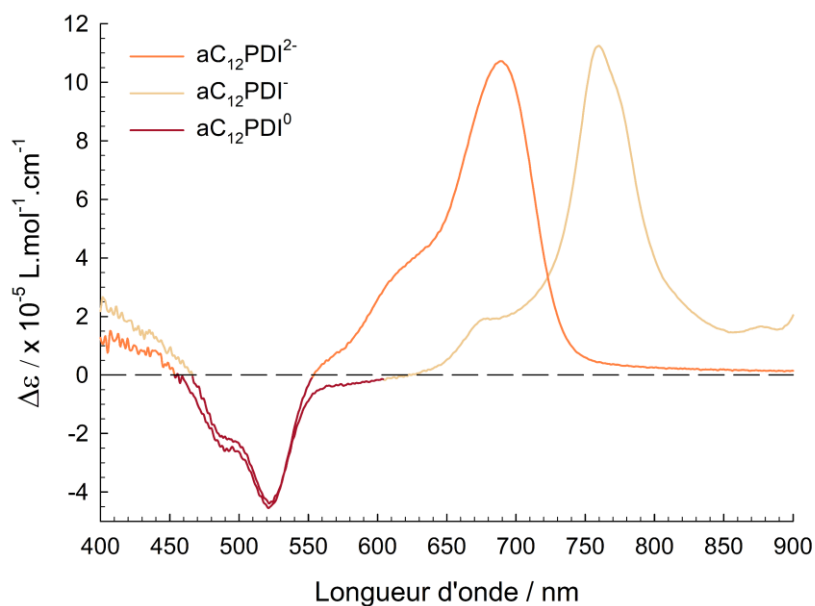


Figure IV. 9. Spectres de variation d'absorbance UV-visible de la molécule $aC_{12}PDI$ en fonction de son état redox. Coupes 2D extraites de l'expérience présentée sur la Figure IV. 8. Unité de variation d'absorbance calculée grâce aux données de spectroscopie UV-visible enregistrées en solution sur le composé $aC_{12}PDI$ (voir page 115, Figure IV. 6).

Les formes réduites $aC_{12}PDI^{\bullet-}$ et $aC_{12}PDI^{2-}$ présentent un coefficient d'absorption molaire plus de deux fois supérieur à celui de la forme neutre ; respectivement 113 000 et 107 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ contre 45 000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Cette différence, attribuable au changement de conjugaison du cœur et donc de structure électronique induite par les deux réductions, est cohérente avec les informations présentes dans la littérature.²³¹

En termes de structure des spectres, les formes réduites présentent, à l'instar de la forme neutre, une bande intense centrée autour du maximum d'absorption (759 nm pour $aC_{12}PDI^{\bullet-}$ et 688 nm pour $aC_{12}PDI^{2-}$) et un épaulement à plus haute énergie.²³⁵

Ces mesures par spectroélectrochimie seront comparées à celles effectuées sur une surface modifiée par des motifs $C_{12}PDI$, afin de déterminer l'impact du confinement sur surface sur les propriétés spectroscopiques des différents états redox.

V. Élaboration de couches $C_{12}PDI$

Le cation $dC_{12}PDI$ a été généré in-situ selon la méthode employée pour générer les diazoniums dans les chapitres précédents. 5 équivalents de nitrite de tert-butyle ont donc été ajoutés, puis les solutions ont été utilisées pour la fonctionnalisation de surface. Comme dans le cas des diluants dC_{12} et $dC_{12}Br$, et sans que l'on puisse expliquer pourquoi, les couches d'or élaborées par PVD ont été dissoutes après immersion dans les solutions de $dC_{12}PDI$. Les études présentées dans ce chapitre ont donc été exclusivement réalisées sur des électrodes de carbone vitreux.

1. Suivi cinétique de la diazotation

La Figure IV. 10 présente le suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible de la réaction de diazotation en présence de 5 équivalents de nitrite de tert-butyle dans une solution contenant la molécule aC₁₂PDI.

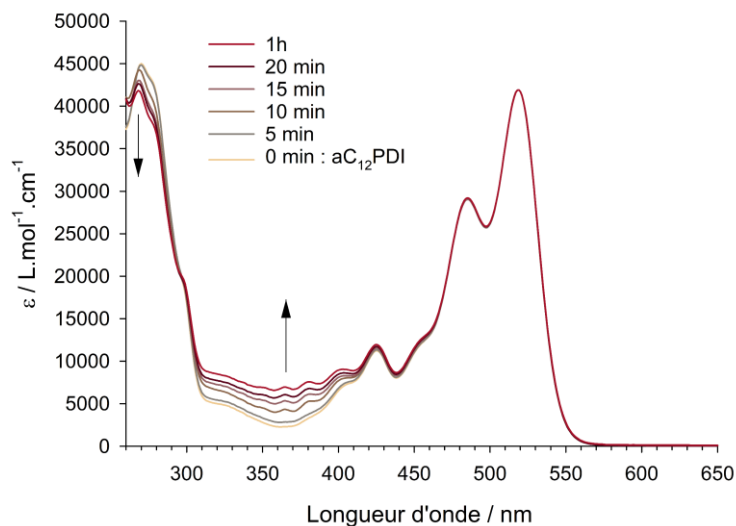


Figure IV. 10. Spectres d'absorption UV-visible enregistrés dans une solution préparée par dilution (50 fois) d'un aliquot prélevé extemporanément, pour chaque spectre présenté, dans une solution de aC₁₂PDI 10⁻³ mol.L⁻¹, nBu₄NPF₆ 10⁻¹ mol.L⁻¹ et tBuONO 5 × 10⁻³ mol.L⁻¹.

Les bandes attribuées précédemment aux transitions π-π* du noyau conjugué PDI (518, 484, et 425 nm) sont insensibles à l'ajout de nitrite de tert-butyle, ce qui indique que les propriétés redox devraient être également conservées. Le comportement des bandes situées à plus haute énergie est analogue à celui observé dans le cas du cation dC₁₂Fc : la bande située à 270 nm diminue en intensité et plusieurs bandes larges augmentent en intensité dans la zone 310 – 400 nm. Les spectres n'évoluent plus au-delà d'une heure. L'espèce dC₁₂PDI est donc rapidement formée. Le spectre reste ensuite inchangé jusqu'à la fin de l'expérience (~ 3h).

2. Réduction spontanée du diazonium dC₁₂PDI

L'influence du temps de diazotation sur les propriétés de films obtenus a également été évaluée après réduction spontanée du diazonium sur surface. Des électrodes de carbone vitreux ont pour cela été immergées dans une solution de dC₁₂PDI généré in-situ à partir d'une solution de aC₁₂PDI 10⁻³ M et de 5 équivalents de nitrite de tert-butyle dans le dichlorométhane. Les électrodes modifiées ont ensuite été analysées par voltampérométrie cyclique dans une solution électrolytique (Figure IV. 11A). Les valeurs de concentration de surface en fonction de la durée d'immersion et du temps de diazotation sont également présentées respectivement en Figure IV. 11B et C.

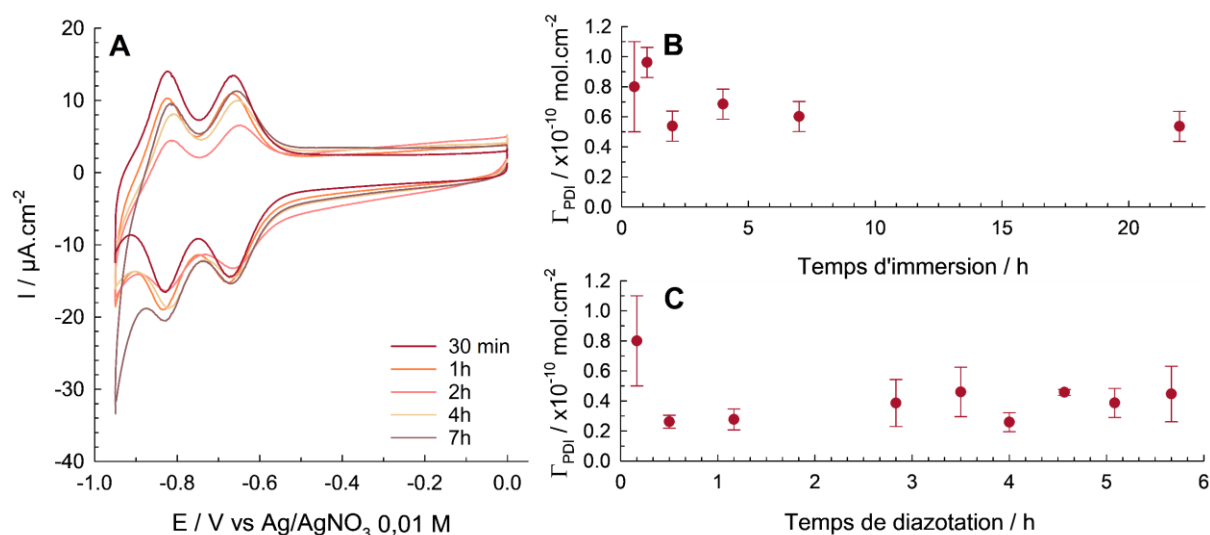


Figure IV. 11. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par immersion dans une solution de $dC_{12}PDI$ 10^{-3} M ($aC_{12}PDI$ 10^{-3} M + 5 éq de $tBuONO$ après 10 minutes) pour différentes durées. Analyses effectuées dans nBu_4NPF_6 0,1 M, CH_2Cl_2 à 100 mV.s^{-1} . **B.** Évolution de la concentration de surface en PDI en fonction du temps d'immersion des électrodes, pour un temps de diazotation fixe de 10 minutes pour 5 éq de $tBuONO$ dans CH_2Cl_2 . **C.** Évolution de la concentration de surface en PDI obtenue par réduction spontanée de $dC_{12}PDI$ pendant 30 minutes en fonction du temps de diazotation par 5 éq de $tBuONO$ dans CH_2Cl_2 . Les barres d'erreur représentent un intervalle comprenant les résultats de trois mesures.

Comme attendu, la réponse électrochimique des électrodes modifiées par les motifs PDI se caractérise par deux étapes de réduction localisées à $-0,66 \text{ mV}$ et $-0,82 \text{ mV}$, respectivement attribuables à la formation de $PDI^{\bullet-}$ et de PDI^{2-} (Figure IV. 11A). L'écart pic à pic mesuré pour ces systèmes est de $10 \pm 5 \text{ mV}$. La concentration surfacique, estimée par intégration des pics de réduction, est comprise entre $0,4$ et $1,1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (Figure IV. 11B). Globalement, l'augmentation du temps d'immersion des électrodes ne permet pas d'augmenter la concentration surfacique en PDI, puisque même pour des durées d'immersion de plus de 2 h (jusqu'à 24 h), la valeur atteinte ne dépasse pas, aux erreurs près, celle obtenue pour 30 min d'immersion.

Pour vérifier l'impact du temps de réaction entre la fonction aniline et le nitrite de tert-butyle, des électrodes ont été modifiées durant 30 minutes pour des temps de réaction différents après ajout du réactif de diazotation (Figure IV. 11C). Les valeurs obtenues sont comprises entre $0,2$ et $1,1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, le maximum étant obtenu pour 10 minutes de diazotation mais cette mesure est aussi celle pour laquelle l'erreur est la plus grande. Un temps de diazotation plus long ne permet pas d'augmenter la quantité d'espèces immobilisées.

Ces valeurs de concentration surfacique peuvent être mises en perspective avec celles obtenues lors de l'étude réalisée par S. Bkhach et al. en 2016 sur des monocouches auto-assemblées de dérivés de PDI.²³¹ La Figure IV. 12 présente la structure de la molécule utilisée ($C_{12}PDISS$), ses propriétés électrochimiques en solution (A) et sur surface sous forme d'une monocouche (B).

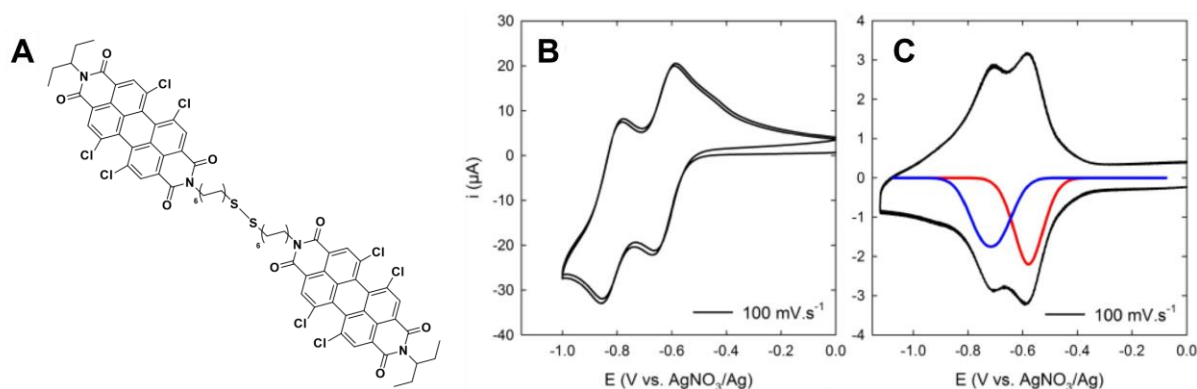


Figure IV. 12. A. Structure du composé $C_{12}PDISS$. B. Voltampérogrammes cycliques obtenus dans $0.1\text{ M } nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 293 K A. Composé $C_{12}PDISS$ en solution à $0,5 \times 10^{-3}\text{ M}$. C. Analyse d'une monocouche auto-assemblée élaborée par immersion d'une électrode d'or dans une solution de $C_{12}PDISS$ à $0,5 \times 10^{-3}\text{ M}$. Figures adaptées de la référence 231.

Le composé $C_{12}PDISS$ présente deux réductions réversibles en solution (Figure IV. 12A). Ces deux réductions sont conservées lorsque la molécule est immobilisée sur l'électrode d'or sous forme de SAM (Figure IV. 12B). Les pics de réduction sont décalés vers les potentiels positifs après immobilisation du PDI ($\sim 50\text{ mV}$ pour la première et $\sim 100\text{ mV}$ pour la seconde en comparaison avec les systèmes étudiés en solution).²³¹ Des mesures concordantes obtenues par voltampérométrie cyclique et microbalance à cristal de quartz ont abouti au calcul d'une valeur limite de concentration de surface en PDI de $2,3 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les concentrations de surface obtenues par réduction spontanée de $dC_{12}PDI$ n'ont jamais dépassé $1,1 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces valeurs sont relativement faibles et le changement des conditions opératoires n'a pas d'influence sur la fonctionnalisation des électrodes. Il semble donc difficile d'optimiser et de contrôler la concentration surfacique en modifiant les paramètres expérimentaux du greffage spontané.

Dans le but d'optimiser l'efficacité du greffage des motifs $C_{12}PDI$, et donc de se rapprocher des valeurs de concentration de surface obtenues précédemment sur des SAMs, les prochains paragraphes décrivent les résultats obtenus en réduisant le composé $dC_{12}PDI$ par induction électrochimique sur surface de carbone.

3. Electroréduction par voltampérométrie cyclique du diazonium $dC_{12}PDI$

La Figure IV. 13 présente un voltampérogramme cyclique enregistré dans une solution de $aC_{12}PDI$ avant et après diazotation par 5 équivalents de nitrite de tert-butyle.

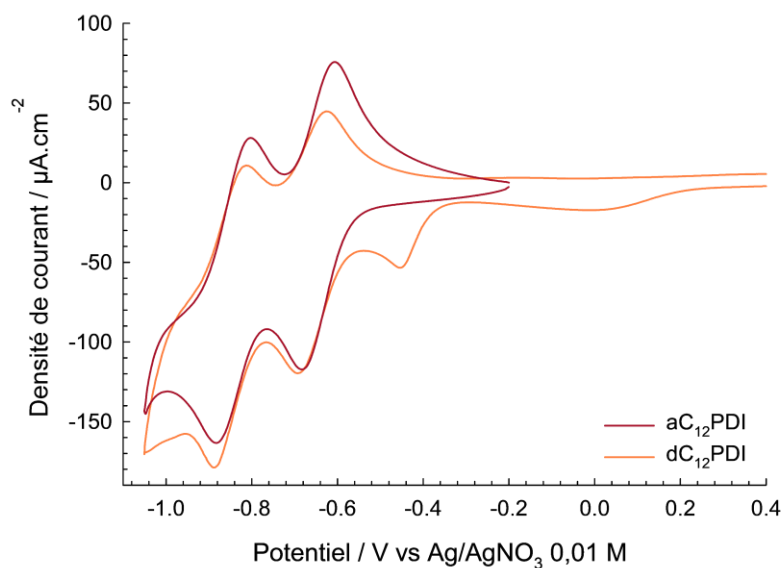


Figure IV. 13. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans des solutions de $aC_{12}PDI$ à $10^{-3} M$ et $dC_{12}PDI$ à $10^{-3} M$ ($aC_{12}PDI$ $10^{-3} M + 5 \text{ éq de } tBuONO$) dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 M$, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Avant diazotation, la molécule $aC_{12}PDI$ présente deux réductions à $-0,64 \text{ V}$ et $-0,84 \text{ V}$ (Figure IV. 13, rouge). Après ajout de l'agent de diazotation, ces deux systèmes de réduction sont toujours présents (Figure IV. 13, orange) et de nouveaux systèmes de réduction sont observables :

- un système irréversible apparaît autour de 0 V ,
- un second système de réduction irréversible est présent sur le voltampérogramme autour de $-0,45 \text{ V}$.

Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, des greffages voltampérométriques ont été effectués dans trois gammes de potentiel : (a) entre $+0,5$ et $-0,3 \text{ V}$, (b) entre $+0,5$ et $-0,6 \text{ V}$ et enfin (c) entre $+0,5$ et $-1,05 \text{ V}$.

a. Étude de la réduction du diazonium $dC_{12}PDI$ dans la gamme $+0,5$ à $-0,3 \text{ V}$

Les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur électrode de carbone vitreux dans la gamme de potentiel comprise entre $+0,5 \text{ V}$ et $-0,3 \text{ V}$ et l'étude des films formés correspondants sont présentés sur la Figure IV. 14.

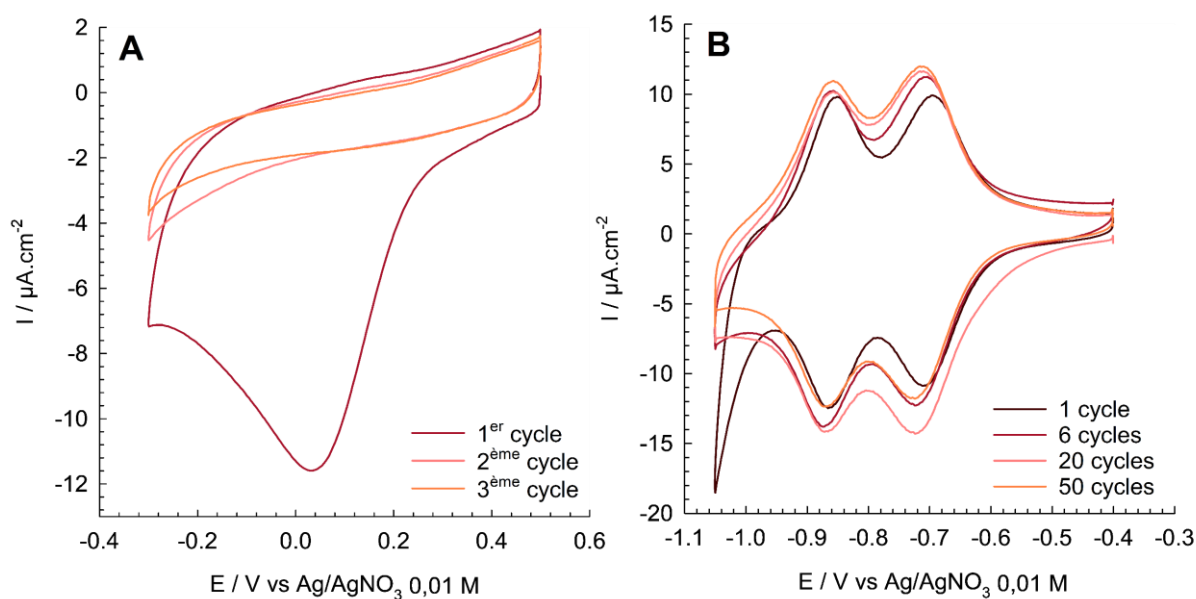


Figure IV. 14. A. Voltampéromogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $dC_{12}PDI$ 10^{-3} M ($aC_{12}PDI$ 10^{-3} M + 5 éq de $tBuONO$) dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **B.** Analyses par voltampérométrie cyclique à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, de surfaces de carbone vitreux modifiées par réduction $dC_{12}PDI$ dans la gamme +0,5 à -0,3 V en fonction du nombre de cycles.

Sur le voltampéromogramme cyclique enregistré dans la solution contenant le sel de diazonium (Figure IV. 13A), un système de réduction centré à +0,04V est observable lors du premier cycle. Le signal disparaît complètement lors des cycles suivants ce qui est typique d'une passivation engendrée par le dépôt d'une couche sur l'électrode. Des résultats analogues ont été obtenus lors de l'électroréduction des cations dC_{12} et $dC_{12}Br$. Un dépôt de PDI quantifiable par électrochimie devrait donc ensuite être observable sur les électrodes.

La réponse électrochimique des électrodes modifiées par 1, 6, 20 ou 50 cycles voltampérométriques se caractérise par deux étapes de réduction (Figure IV. 14B) localisées respectivement à -0,71 V et -0,87 V dans l'électrolyte CH_2Cl_2 - nBu_4NPF_6 0,1 M. Après un cycle voltampérométrique, la concentration surfacique, estimée par intégration des pics de réduction, est de l'ordre de $2,4 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette valeur se stabilise rapidement au fur et à mesure du cyclage. Ainsi, pour des dépôts obtenus après 6, 20 ou 50 cycles, des valeurs de l'ordre de $3,1 \pm 0,1 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ sont atteintes. Les couches obtenues par induction électrochimique présentent donc une concentration surfacique plus importante que celles obtenues par réduction spontanée. Le greffage semble tout de même auto-limité au dépôt de couches fines.

Dans le but de vérifier que toutes les entités immobilisées ont bien été quantifiées lors de l'étude voltampérométrique réalisée à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les surfaces modifiées par 50 cycles voltampérométriques ont ensuite été étudiées par voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage (Figure IV. 15A) et le logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage a été tracé (Figure IV. 15B).

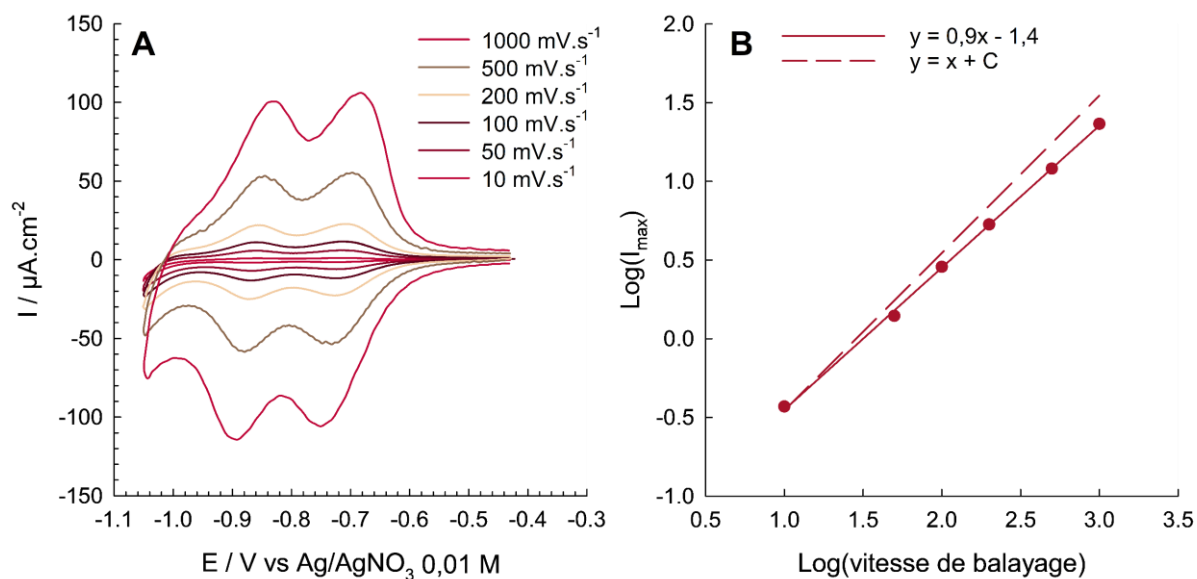


Figure IV. 15. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des surfaces de carbone vitreux fonctionnalisées par dC₁₂PDI, immobilisé par 50 cycles de voltampérométrie entre -0,3 V et +0,5 V à 50 mV.s⁻¹ en présence du diazonium à 10⁻³ M (aC₁₂PDI 10⁻³ M + 5 éq de tBuONO) dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M. **B.** Représentation de la variation du logarithme de courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. En pointillé, la droite théorique correspondant à une couche totalement électroactive quel que soit la vitesse de balayage.

La variation linéaire des courants de pic des deux étapes de réduction avec la vitesse de balayage confirme la présence d'un système redox confiné à la surface (Figure IV. 15A). Les systèmes électrochimiques étant réversibles dans la gamme de vitesse de balayage sondée, l'évolution du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse balayage suit une tendance linéaire (Figure IV. 15B). Le coefficient directeur de cette droite possède la même valeur que celui calculé pour une analyse menée dans les mêmes conditions sur des monocouches obtenues par réduction spontanée de dC₁₂Fc. De plus, la charge calculée pour chaque voltampérogramme est constante. Ces résultats, ainsi que la valeur de concentration surfacique calculée, permettent de confirmer que la croissance des couches C₁₂PDI obtenues par voltampérométrie cyclique autour de la vague de réduction de la fonction aryldiazonium est limitée et qu'il est impossible d'obtenir des couches épaisses dans ces conditions.

b. Étude de la réduction du diazonium dC₁₂PDI dans la gamme +0,5 à -0,6 V

i. Caractérisation électrochimique des dépôts

Le système localisé à +0,04 V étant identifié, la gamme de potentiel balayée lors de l'électroréduction du composé dC₁₂PDI a été étendue jusqu'à -0,6 V. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés durant le greffage sont présentés en Figure IV. 16A, et les analyses des surfaces modifiées correspondantes sont présentées en Figure IV. 16B.

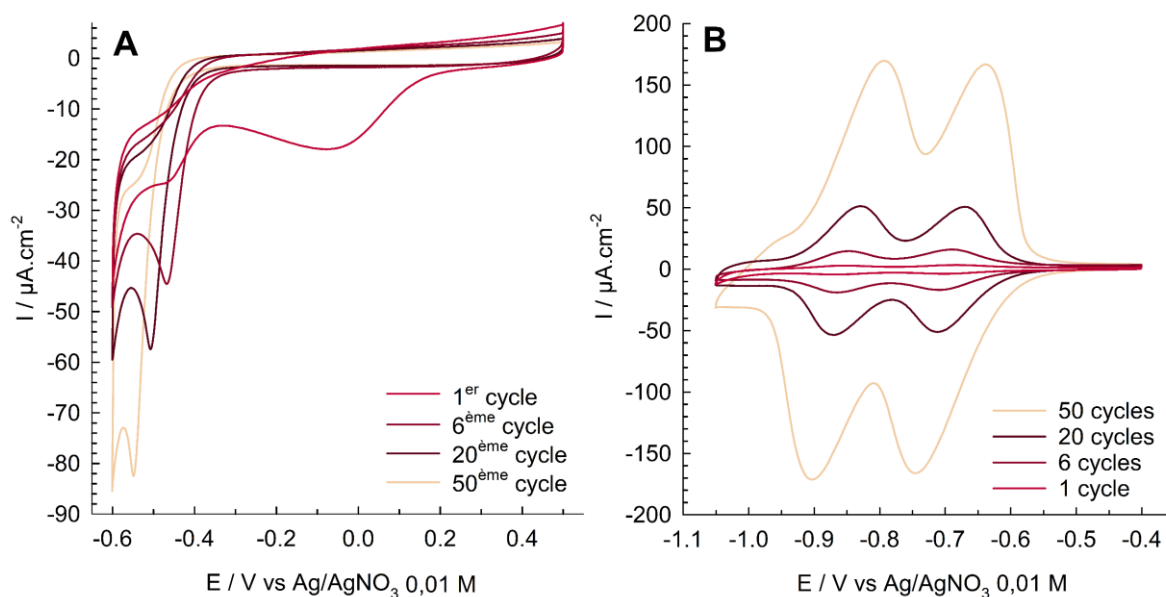


Figure IV. 16. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $dC_{12}PDI$ 10^{-3} M ($aC_{12}PDI$ 10^{-3} M + 5 éq de $tBuONO$) dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **B.** Voltampérogrammes cycliques enregistrés à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des électrodes de carbone modifiées par réduction $dC_{12}PDI$ dans la gamme +0,5 à -0,6 V en fonction du nombre de cycles.

Le voltampérogramme présenté en Figure IV. 16A comporte cette fois deux systèmes de réduction : le système précédemment étudié (autour de 0 V), et attribué à la réduction de la fonction diazonium, et un second, localisé à -0,46 V. À la différence de la première vague de réduction, qui disparaît dès le second cycle, le courant du second système de réduction augmente avec le nombre de cycles et se décale vers les potentiels cathodiques (*i.e.* -0,55 V après 50 cycles).

Sur la Figure IV. 16B, les voltampérogrammes cycliques enregistrés sur les films formés montrent une augmentation de l'intensité du courant mesuré avec le nombre de cycles de réduction du cation $dC_{12}PDI$. La concentration de surface en PDI calculée par intégration de ces pics passe ainsi de $3,0 \times 10^{-10}$ mol. cm^{-2} après un cycle de réduction, à $51,8 \times 10^{-10}$ mol. cm^{-2} après 50 cycles. Le potentiel électrochimique des systèmes immobilisés est indépendant du nombre de cycles appliqué pour le greffage et donc de la quantité de PDI immobilisés. En revanche, l'écart pic à pic passe de 15 mV à 106 mV, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche et donc de la résistance au transfert de charges.

Ces expériences montrent donc que le greffage peut dépasser la monocouche lorsqu'un potentiel proche de la première réduction du cœur PDI est appliqué.

ii. Investigations sur le mécanisme de greffage

Pour tenter d'expliquer le phénomène responsable du greffage de multicouches, des analyses spectroélectrochimiques ont été réalisées sur les films formés afin de déterminer l'état redox des espèces immobilisées lors de l'apparition du pic à -0,45 V. Dans ce but, une multicouche formée par électroréduction de $dC_{12}PDI$ a été analysée par spectroélectrochimie. La variation

d'absorbance d'un dépôt de concentration de surface égale à $19 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (Figure IV. 17B) a été mesurée durant une étude voltampérométrique enregistrée à 10 mV.s^{-1} (Figure IV. 17A).

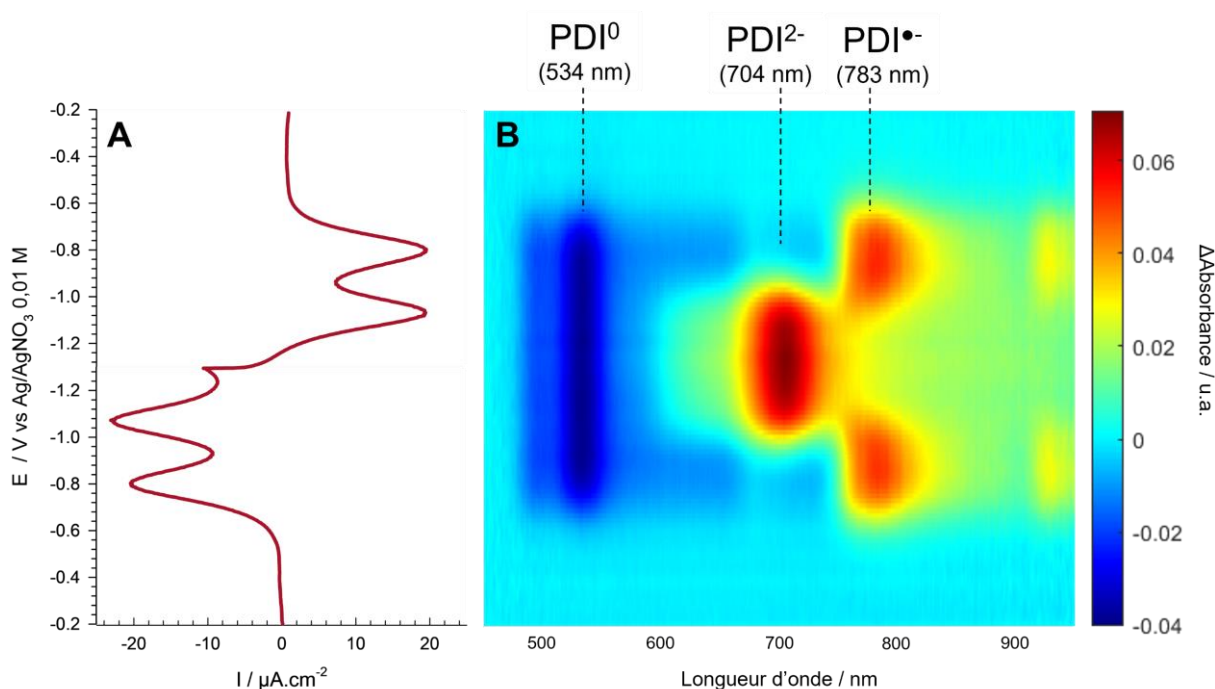


Figure IV. 17. A. Voltampérogramme cyclique enregistré sur une électrode de carbone vitreux modifiée par un dépôt $C_{12}PDI$ de concentration égale à $19 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, entre -0,2 et -1,3 V à 10 mV.s^{-1} . **B.** Variation d'absorbance enregistrée durant cette voltampérométrie.

Sur le voltampérogramme, les réductions du PDI immobilisé sont localisées à -0,71 et -0,86 V. Les systèmes sont parfaitement réversibles, ce qui se traduit par une symétrie de la variation d'absorbance par rapport à la borne -1,3 V.

Le spectre d'absorption en fonction du potentiel présente des variations semblables à celles observées lors de l'analyse en solution de la molécule $aC_{12}PDI$ (Figure IV. 8). La disparition du PDI neutre est centrée à 534 nm. Les bandes d'absorption du $PDI^{\bullet-}$ et du PDI^{2-} apparaissent respectivement à 783 nm et 704 nm. Ces signaux concordent avec la première puis la seconde réduction du PDI immobilisé.

Le but de ces analyses est de pointer les différences de comportement redox entre les fonctions PDI immobilisées et les fonctions PDI présentes en solution, plus spécifiquement une différence dans les potentiels de réduction. Il n'est cependant pas possible d'étudier le comportement des fonctionnalités PDI du composé $dC_{12}PDI$ en solution car un balayage en réduction entrainerait un greffage des espèces et donc une perturbation de la mesure. Comme les fonctions PDI présentent des potentiels de réduction égaux dans les composés $dC_{12}PDI$ et $aC_{12}PDI$, la variation d'absorbance enregistrée sur le dépôt a été comparée aux données obtenues sur le composé $aC_{12}PDI$. La Figure IV. 18 présente l'évolution de l'absorbance

attribuée à l'apparition des entités PDI^{•-} dans le cas de motifs C₁₂PDI immobilisés et dans celui de la molécule aC₁₂PDI en solution.

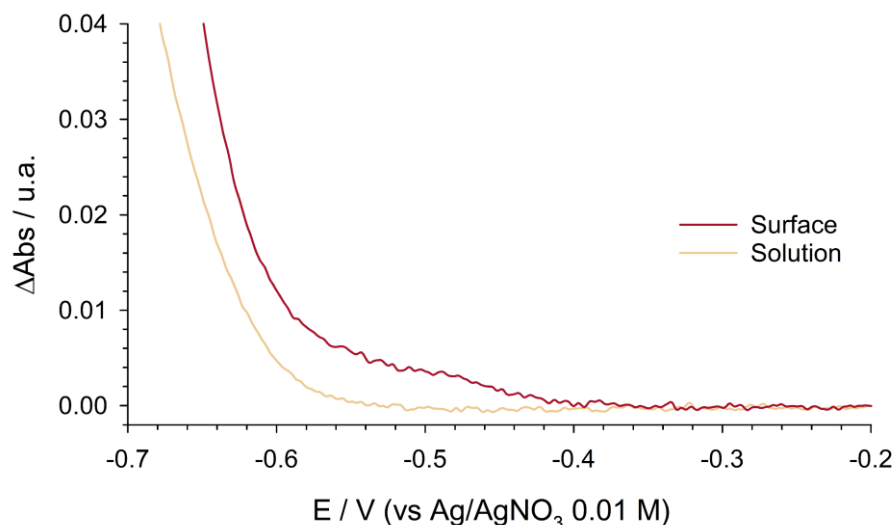


Figure IV. 18. Comparaison entre la variation d'absorbance enregistrée sur une électrode fonctionnalisée par un dépôt C₁₂PDI (785 nm) et sur le composé aC₁₂PDI (760 nm), en fonction du potentiel imposé lors d'un balayage à 10 mV.s⁻¹, dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M.

La signature spectroscopique du PDI^{•-} commence à apparaître vers -0,4V pour les espèces immobilisées. Cette même réduction intervient 150 mV plus tard (~ -0,55 V) pour le composé en solution.

Le pic de réduction irréversible présent à -0,46 V lors du premier balayage des potentiels enregistré entre +0,5 V et -0,6 V dans une solution de dC₁₂PDI et qui se décale ensuite vers les potentiels négatifs (voir page 126, Figure IV. 16A) est inclus dans la fenêtre de potentiel où le PDI sur surface commence à se réduire alors que le PDI en solution est à l'état neutre. La poursuite du greffage au-delà de la monocouche lorsque la gamme de balayage des potentiels s'étend jusqu'à -0,6 V pourrait donc être liée à la réduction des espèces PDI immobilisées.

Une étude de M. Daasbjerg et coll. a montré que la réduction de motifs immobilisés peut permettre de poursuivre le greffage au-delà de la limite usuelle d'épaisseur par un effet de réduction en cascade des motifs immobilisés comme le décrit la Figure IV. 19.

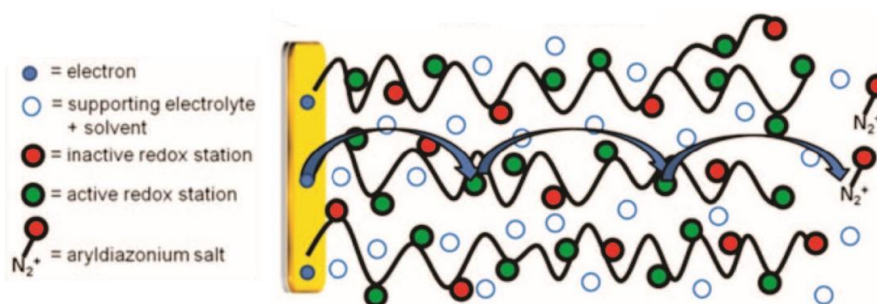


Figure IV. 19. Schéma décrivant le mécanisme de croissance des couches durant un balayage de potentiel. Proposé par M. Daasbjerg et coll., adapté de la référence 236.

Selon les auteurs, la présence d'un motif réductible permet la propagation des charges, par une réduction de proche en proche, de la surface de l'électrode jusqu'aux couches externes du film, et ainsi jusqu'aux diazoniums situés à l'interface film-solution. Le dépôt devient donc conducteur dès lors que la molécule redox immobilisée est sous forme réduite. La propagation des charges au sein du film autorise alors la réduction des diazoniums en solution.

Dans le cas des films C₁₂PDI la signature spectroscopique liée à la formation de la forme réduite des groupements redox immobilisés (PDI^{•-}) apparaît autour de -0,4 V. Les fonctions aryldiazonium en solution pourraient donc être réduites par réaction redox avec les entités PDI^{•-} du film et les radicaux aryles générés à l'interface pourraient permettre alors de poursuivre la croissance.

c. Étude de la réduction du diazonium dC₁₂PDI dans la gamme +0,5 à -1,05 V

i. Caractérisation électrochimique des dépôts

Des greffages ont enfin été menés par électroréduction sur une gamme de potentiels comprise entre +0,5 V et -1,05 V (Figure IV. 20A), intégrant tous les processus de réduction attribuables à la molécule dC₁₂PDI. Les surfaces modifiées ont ensuite été analysées par voltampérométrie cyclique (Figure IV. 20B).

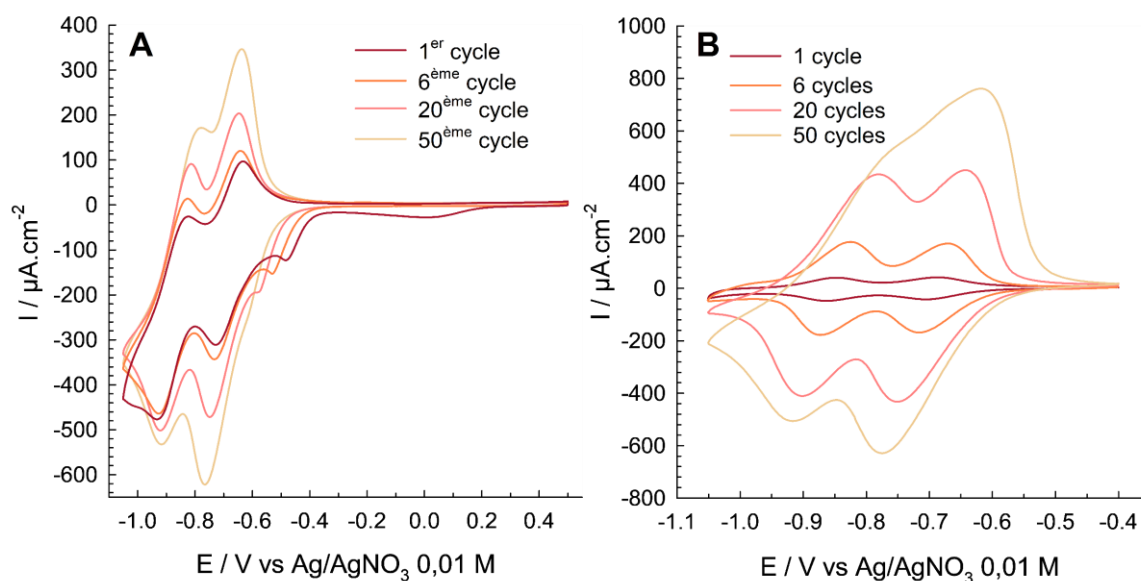


Figure IV. 20. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $dC_{12}PDI$ 10^{-3} M ($aC_{12}PDI$ 10^{-3} M + 5 éq de $tBuONO$) dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **B.** Voltampérogrammes cycliques enregistrés à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux modifiée par réduction de $dC_{12}PDI$ dans la gamme +0,5 à -1,05 V en fonction du nombre de cycles.

On retrouve sur le premier cycle du voltampérogramme de la Figure IV. 20A les deux systèmes de réduction étudiés précédemment, respectivement à 0 V et -0,46 V. La réduction du diazonium à 0 V est toujours irréversible et uniquement observable au premier cycle. Le système de réduction observé à -0,46 V se déplace quant à lui vers les potentiels cathodiques au fur et à mesure des cycles. Les études voltampérométriques menées sur cette gamme de potentiel permettent d'observer l'évolution du courant attribué aux réductions en solution $PDI \rightarrow PDI^{\bullet}$ et $PDI^{\bullet} \rightarrow PDI^{2-}$ entre -0,6 et -1 V ; celui-ci augmente avec le nombre de cycles. Ce comportement, qui n'est pas sans rappeler celui obtenu lors de la croissance de polymères conducteurs, lié à la conductivité du dépôt de PDI dans cette gamme de potentiel et montre que la quantité d'espèces redox immobilisées augmente au fur et à mesure du balayage des potentiels.

Les systèmes redox immobilisés sondés par voltampérométrie cyclique (Figure IV. 20B) sont centrés respectivement à -0,71 et -0,87 V. Comme cela avait été observé pour les multicouches formées dans la gamme +0,5 V/-0,3 V, la concentration de surface en PDI immobilisé est fonction du nombre de cycles voltampérométriques utilisé pour élaborer les couches. Celle-ci passe ainsi de $3,4 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ après un cycle, à plus de $70 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 50 cycles voltampérométriques. Rien n'indique alors que la concentration de surface ait atteint une limite, il est donc certainement possible d'immobiliser davantage d'espèces en augmentant le nombre de balayages lors de l'électrodépôt. L'écart pic à pic des systèmes redox augmente également lorsque la concentration de surface croît, ce qui est cohérent avec la croissance continue de la couche. À haute concentration de surface, la forme du voltampérogramme est modifiée au niveau des réoxydations, il semble en-effet que le

système $\text{PDI}^{2-} \rightarrow \text{PDI}^{\bullet-}$ soit déplacé vers un potentiel proche de celui du système $\text{PDI}^{\bullet-} \rightarrow \text{PDI}^0$. Ce phénomène est probablement induit par la diffusion ralentie de l'électrolyte lorsque l'épaisseur du film augmente.

La Figure IV. 21 montre l'analyse d'une multicouche de PDI étudiée à différentes vitesses de balayage ainsi que la représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.

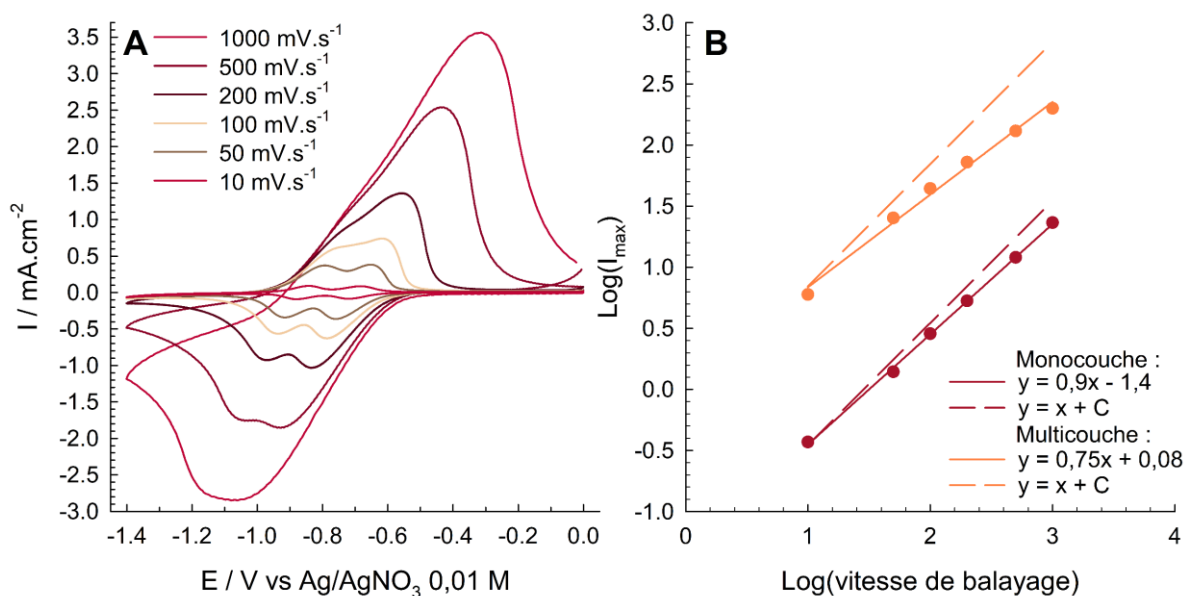


Figure IV. 21. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des surfaces de carbone vitreux fonctionnalisées par dC_{12}PDI , immobilisé par 50 cycles de voltampérométrie entre +0,5 V et -1,05 V à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en présence du diazonium à 10^{-3} M dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1 M. **B.** Représentation de la variation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. En pointillé, la droite théorique correspondant à une couche totalement électroactive quel que soit la vitesse de balayage.

L'augmentation de la vitesse de balayage implique une augmentation du courant et de l'écart pic à pic. Pour des vitesses supérieures à 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, les systèmes redox $\text{C}_{12}\text{PDI} \rightarrow \text{C}_{12}\text{PDI}^{\bullet-}$ et $\text{C}_{12}\text{PDI}^{\bullet-} \rightarrow \text{C}_{12}\text{PDI}^{2-}$ ne sont plus différenciés (Figure IV. 21A).

La représentation du logarithme du courant de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage est caractérisée par un coefficient directeur différent suivant la gamme de potentiel utilisée pour électroréduire le diazonium (Figure IV. 21B). Dans le cas d'une couche obtenue par électroréduction du diazonium dans une gamme large de potentiel (+0,5 V/-1,05 V), cette représentation est caractérisée par un coefficient directeur de 0,75, cohérent avec le dépôt d'une couche épaisse et inférieur à la valeur de 0,9 calculée dans le cas d'une monocouche (formée entre +0,5 V et -0,3 V). En comparaison avec les multicouches précédemment étudiées ($a = 0,57$ pour une multicouche C_2Fc présentée page 79, Figure II. 38), la valeur du coefficient directeur reste cependant élevée alors même que la quantité d'espèces immobilisées est bien supérieure à celle attendue pour une monocouche, ce qui indique que le transfert électronique à travers la couche s'opère relativement bien. De plus, il est probable

que l'excellente solubilité des motifs PDI implique une bonne solvatation du dépôt et donc une migration facilitée de l'électrolyte à travers le film.

ii. Évolution de la concentration de surface en fonction de la gamme de potentiel de greffage

L'influence de l'amplitude des potentiels parcourus durant la voltampérométrie sur le greffage des motifs C₁₂PDI est très importante. Les concentrations de surface obtenues lors de l'électroréduction dans les différentes gammes de potentiel sont donc comparées dans la Figure IV. 22 en fonction du nombre de cycles enregistrés.

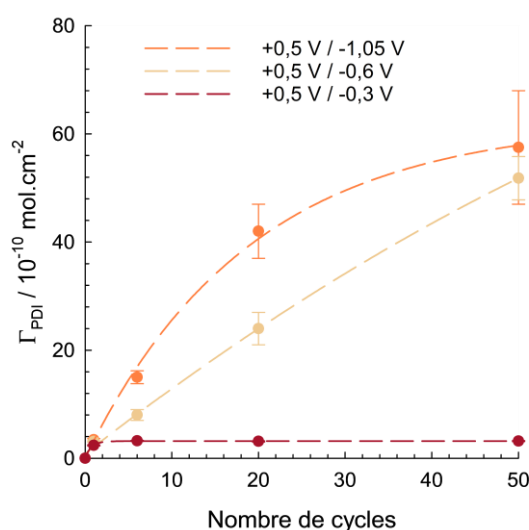


Figure IV. 22. Évolution de la concentration de surface en PDI pour des films électrodéposés avec différentes gammes de potentiels parcourues lors de leur formation, en fonction du nombre de cycles.

L'évolution de la valeur de concentration de surface mesurée sur des électrodes modifiées après réduction de dC₁₂PDI dans la gamme +0,5 V / -0,3 V (gamme n'incluant que la réduction de la fonction diazonium) est très différente des deux autres. La concentration de surface n'augmente pas en fonction du nombre de cycles et reste stable autour de $3,1 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$.

Les deux autres gammes de potentiel permettent d'atteindre des valeurs de concentration de surface bien supérieures. Malgré des tendances différentes, les valeurs à 50 cycles sont très proches dans les deux cas. Lors des balayages, la diminution du potentiel de réduction au-delà des -0,6 V ne semble donc pas permettre l'immobilisation d'une quantité très supérieure d'entités PDI. L'utilisation de la microbalance à cristal de quartz devrait permettre de confirmer cette observation en liant le potentiel parcouru et la prise de masse occasionnée par l'immobilisation des espèces.

iii. Suivi gravimétrique du greffage

La Figure IV. 23A présente un voltampérogramme cyclique enregistré sur un résonateur de quartz recouvert d'un dépôt de carbone et connecté à la microbalance, dans une solution de

$dC_{12}PDI$ à 10^{-3} M dans le dichlorométhane à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en présence de nBu_4NPF_6 à 0,1 M. La Figure IV. 23B présente la variation de masse enregistrée durant ce greffage voltampérométrique.

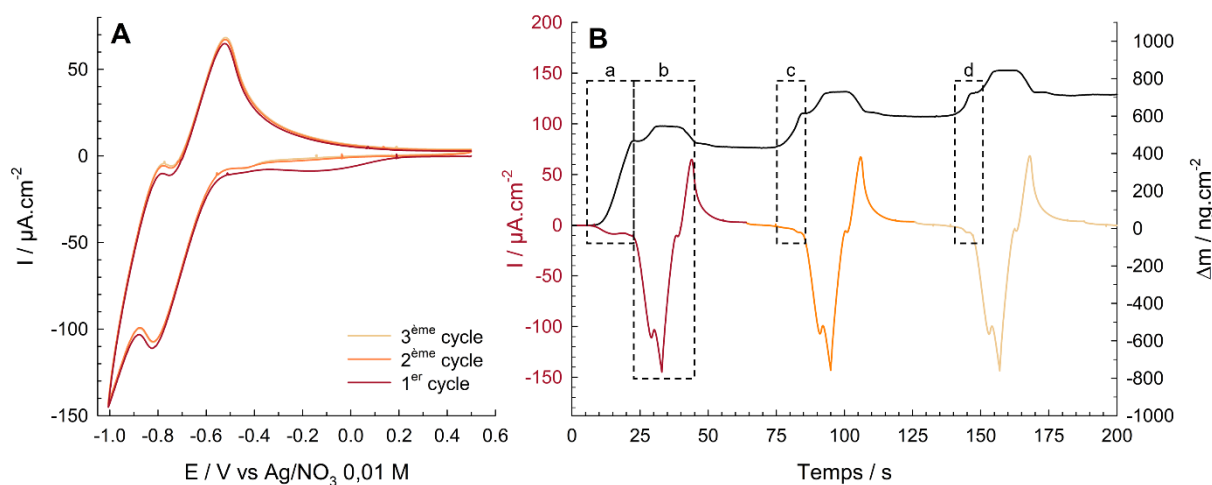


Figure IV. 23. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $dC_{12}PDI$ à 10^{-3} M sur un résonateur de quartz recouvert d'un dépôt de carbone ($aC_{12}PDI$ 10^{-3} M + 5 éq de $tBuONO$, CH_2Cl_2 , $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). **B.** Suivi gravimétrique associé au voltampérogramme cyclique représenté selon le temps d'analyse.

Le suivi de la variation de masse durant l'enregistrement voltampérométrique (permet de visualiser la gamme de potentiel qui conduit à une immobilisation importante d'espèces sur la surface. Pour la première réduction du PDI en solution, centrée à $-0,67 \text{ V}$, l'écart pic à pic important observé sur le voltampérogramme (220 mV) est lié à la résistance élevée occasionnée par le montage.

Au premier balayage, lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction des fonctions diazonium (zone **a**, $E = \sim +0,1 \text{ V}$, $t = 10 \text{ s}$), une prise de masse rapide est observée. $460 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ de matière sont déposés jusqu'à ce que le balayage atteigne la première réduction du PDI en solution ($E = \sim -0,55 \text{ V}$, $t = 22 \text{ s}$), soit $4,6 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (masse molaire du motif immobilisé $M = 997 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette valeur résulte de deux phénomènes successifs ; une monocouche est déposée lors de la réduction des radicaux aryles par l'électrode, puis lorsque le balayage atteint un potentiel permettant la réduction des motifs PDI immobilisés, une quantité supplémentaire est greffée. Une valeur de concentration de surface de cet ordre est cohérente avec la gamme de potentiel utilisée (voir Figure IV. 22). Lorsque le balayage atteint un potentiel seuil permettant la réduction $PDI \rightarrow PDI^{\bullet-}$ en solution, cette prise de masse stoppe brusquement ($t = 21 \text{ s}$).

La réduction $PDI \rightarrow PDI^{\bullet-}$ (zone **b**, $E = +0,55$ à $-0,4 \text{ V}$, $t = 21$ à 44 s) s'accompagne d'une prise de masse réversible. Cette seconde prise de masse est attribuée à la formation de paires d'ions entre les espèces immobilisées réduites (espèces anioniques) et les cations de l'électrolyte support.²³⁷ Cette valeur augmente au fur et à mesure des cycles, ce qui indique

qu'une quantité supérieure de PDI immobilisé est sondée à chaque cycle. La réversibilité de la prise de masse étant totale, aucune espèce n'est donc immobilisée dans l'intervalle de potentiel correspondant à la réduction des fonctions PDI en solution. Le greffage semble être inhibé.

Lors du second et du troisième cycle, aucune prise de masse n'est détectée dans la zone de potentiel où les fonctions diazonium sont normalement réduites (+0,1 à -0,3 V). La prise de masse intervient en fait à -0,4 V (zone **c** puis zone **d**, $t = 80$ et 140 s). La variation de masse est plus faible que lors du premier cycle, seuls 190 ng.cm^{-2} sont immobilisés. La concentration de surface obtenue à partir des données gravimétriques enregistrées au bout de 6 cycles est égale à $16 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$, ce qui concorde avec les résultats présentés à la Figure IV. 22.

Le suivi du greffage par microbalance confirme les observations effectuées lors de l'étude électrochimique des films C_{12}PDI obtenus par voltampérométrie cyclique en utilisant les différentes gammes de potentiel :

- L'immobilisation sur la surface d'une masse équivalente à une monocouche est possible lorsque seule la réduction de la fonction aryldiazonium est réalisée.
- Le second système de réduction, intervenant lors de la réduction des PDI immobilisés permet de greffer des espèces sur la surface, au-delà de la monocouche.
- La réduction du PDI en solution implique un arrêt de la croissance. Aucune prise de masse n'est détectée pour des potentiels inférieurs à -0,6 V.

La formation des films par voltampérométrie cyclique centrée sur différentes gammes de potentiels et leur étude ultérieure par voltampérométrie cyclique, spectroélectrochimie et microbalance à cristal de quartz a permis l'identification des processus électrochimiques mis en jeu. L'utilisation de la chronoampérométrie pour former les dépôts va permettre de compléter cette étude en ciblant les potentiels caractéristiques afin de discriminer les différents phénomènes de croissance.

4. Électroréduction par chronoampérométrie du diazonium dC_{12}PDI

Trois potentiels, localisés dans les trois régions précédemment étudiées, ont donc été imposés durant 15 minutes : 0 V, -0,4 V et -0,8 V. Les expériences ont été menées dans les mêmes conditions que les voltampérométries cycliques (dC_{12}PDI 10^{-3} M dans le dichlorométhane désoxygéné en présence de nBu_4NPF_6 0,1 M), puis les électrodes modifiées ont été analysées, après passage aux ultrasons, dans une solution électrolytique. La Figure IV. 24A présente les chronoampérométries enregistrées durant le greffage et la Figure IV. 24B montre les voltampérogrammes enregistrés sur les surfaces modifiées.

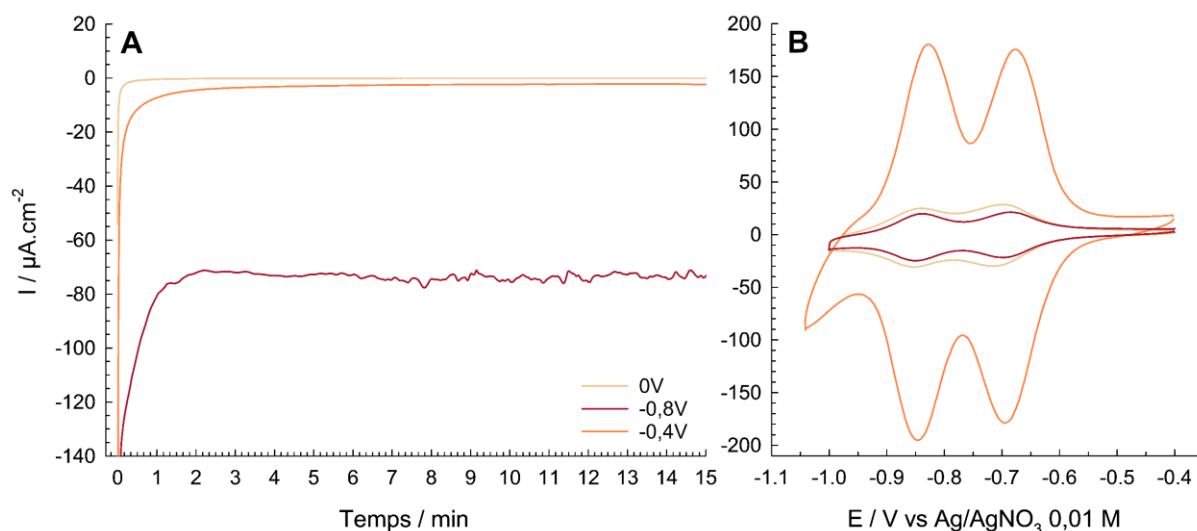


Figure IV. 24. A. Chronoampérogrammes enregistrés durant 15 min sur électrode de carbone vitreux dans une solution de dC₁₂PDI à 10⁻³ M (αC₁₂PDI 10⁻³ M + tBuONO 5 × 10⁻³ M) dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M. B. Analyse des dépôts par voltampérométrie cyclique à 100 mV.s⁻¹ dans CH₂Cl₂ et nBu₄NPF₆ 0,1 M.

Le chronoampérogramme enregistré à 0 V montre une passivation rapide de l'électrode (Figure IV. 24A). L'analyse par voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée à ce potentiel met en évidence la formation d'un dépôt fin présentant une concentration surfacique en PDI de $2,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻². Il est à noter que cette valeur est très proche de celle obtenue sur les SAMs de dérivés de C₁₂PDISS ($2,3 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²).²³¹

À un potentiel de -0,4 V, le courant chute également rapidement (en valeur absolue) mais ne se stabilise qu'après plus de 2 minutes de régime de réduction et n'atteint pas une valeur nulle (*i.e.* minimum -4 μA.cm⁻²) sur l'intervalle de temps étudié. L'analyse du film montre une concentration de surface élevée en C₁₂PDI immobilisé : $35,3 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻². À ce potentiel, le film couvrant l'électrode permet donc de conduire les charges, ce qui entraîne la réduction des diazoniums en solution et le greffage des radicaux générés.

L'imposition d'un potentiel de -0,8 V mène à un comportement très différent. Après 1,5 minutes, le courant se stabilise autour de -75 μA.cm⁻². Le signal est bruité, cela pourrait être signe d'une instabilité physique due à des réactions parasites. L'analyse du film déposé sur l'électrode montre que celui-ci est formé de seulement $1,7 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² de C₁₂PDI, soit moins que la quantité attendue pour une monocouche. Ce résultat est cohérent avec l'étude gravimétrique présentée page 133 : au-delà d'un certain potentiel, un processus électrochimique inhibe le greffage.

La Figure IV. 25 est le résultat d'une étude systématique regroupant les valeurs de concentration de surface calculées pour des surfaces modifiées par électroréduction de dC₁₂PDI par chronoampérométrie à différents temps et pour différents potentiels.

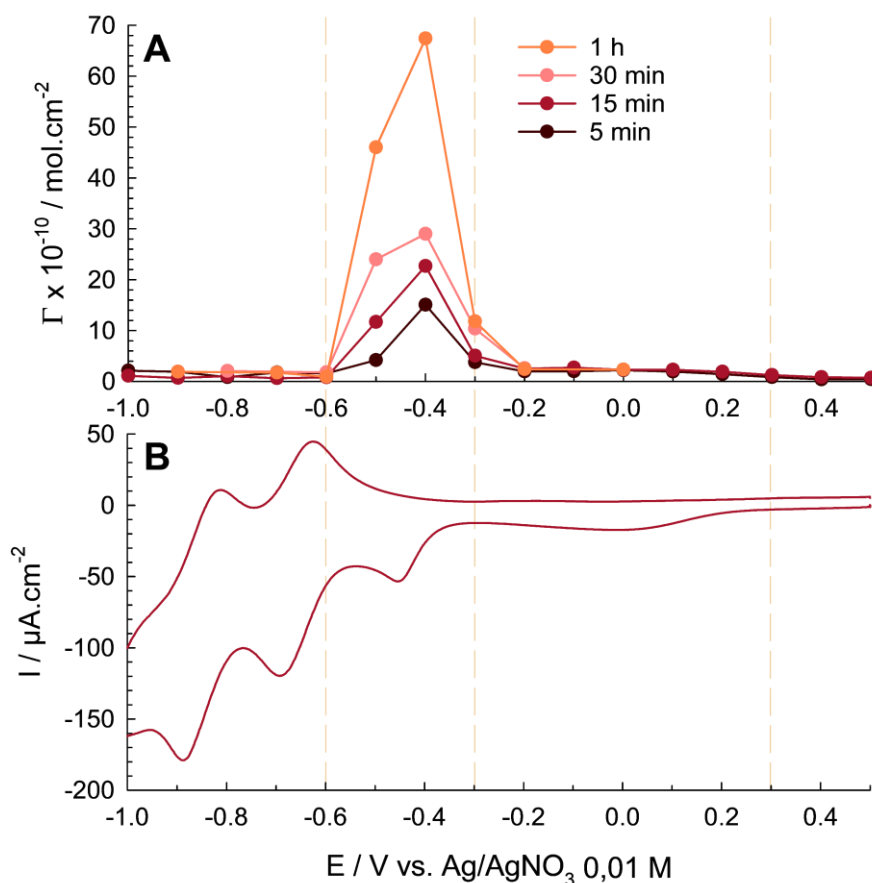


Figure IV. 25. A. Variation de la concentration de surface en C₁₂PDI calculée sur des électrodes modifiées par électroréduction de dC₁₂PDI 10⁻³ M (dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M), en fonction du potentiel imposé et pour différentes durées de chronoampérométrie. **B.** Repère visuel : voltampérogramme cyclique enregistré sur électrode de carbone vitreux à 100 mV.s⁻¹ dans une solution de dC₁₂PDI à 10⁻³ M (aC₁₂PDI 10⁻³ M + tBuONO 5 × 10⁻³ M) dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M.

Le graphique montre clairement que le diazonium n'est pas réduit entre +0,5 et +0,3 V (Figure IV. 25A) puisqu'aucun film électroactif n'est identifié. Cette réduction n'intervient qu'entre +0,1 et -0,2 V, gamme de potentiel pour laquelle la concentration de surface en C₁₂PDI atteint 2,5 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻², quel que soit le temps de chronoampérométrie.

À -0,3 V les valeurs de concentration augmentent lorsque le temps d'imposition du potentiel varie de 5 minutes (3,7 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻²) à 1 heure (11,8 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻²). À -0,4 V l'augmentation du temps de greffage a un impact largement majoré sur l'augmentation de la concentration surfacique. À -0,5 V, la tendance est analogue mais les valeurs de concentration de surface deviennent moins élevées. Dans l'ensemble, l'imposition d'un potentiel compris entre -0,3 et -0,5 V (voisin du système observé à -0,45 V) permet donc la formation de films épais.

À des potentiels plus cathodiques (< -0,5 V), la concentration de surface chute brutalement jusqu'à des valeurs inférieures à 2 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻² pour tous les temps de fonctionnalisation. Ce phénomène est très semblable au mécanisme d'inhibition du greffage observé lors de l'utilisation d'un médiateur redox tel que l'oxygène ou le DPPH (voir page 15).^{66,124-126,198} Dans

le mécanisme présenté en Figure IV. 26, les fonctions PDI présentes en solution joueraient le rôle d'inhibiteur.

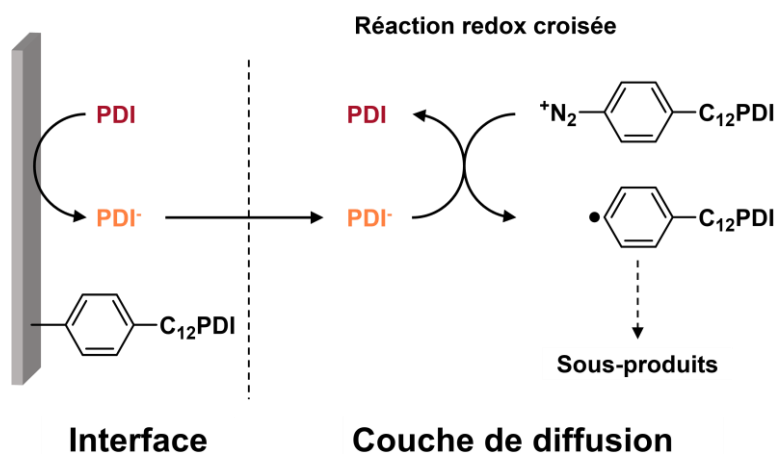


Figure IV. 26. Mécanisme proposé pour l'inhibition du greffage des radicaux $C_{12}PDI$ par les fonctionnalités PDI réduites présentes à l'interface électrode-solution.

Ces différentes expériences ont permis d'identifier trois zones de potentiel dans lesquelles la réduction du composé $dC_{12}PDI$ implique le greffage d'espèces dans des quantités relevant de la mono-, multi- ou submonocouche. Pour tenter de rationaliser ces interprétations, un modèle phénoménologique présentant tous les processus se déroulant lors la réduction de la molécule $dC_{12}PDI$ a été développé, sous la forme d'une simulation numérique orientée par les résultats expérimentaux et effectuée grâce au logiciel KISSA-1D^{© 238,239}.

VI. Établissement d'un modèle phénoménologique

Plusieurs équations chimiques et électrochimiques peuvent être établies en fonction du potentiel de réduction appliqué à l'électrode. La réduction du composé $dC_{12}PDI$ dans une gamme de potentiels menant à la monocouche (+0,5 à -0,3 V) peut se décomposer en trois équations irréversibles :



L'équation IV.2 décrit la réaction électrochimique de réduction de la fonction aryldiazonium générant le radical aryle. Les équations IV.3 et IV.4 décrivent respectivement les voies de désactivation du radical, soit par réaction avec la surface suivant une isotherme de Langmuir, soit par réaction avec des espèces du milieu (molécules de solvant, radicaux, traces d'eau).

Le dépôt de multicouches suit un mécanisme complexe dont les paramètres varient en fonction de l'épaisseur croissante de la couche. Le transfert électronique hétérogène et la structuration

des motifs organiques à l'intérieur de la couche en sont deux exemples. Pour des raisons de simplicité, seuls deux équilibres électrochimiques expriment la réduction des motifs C₁₂PDI en C₁₂PDI^{•-} et C₁₂PDI²⁻.



Ces deux réductions sont responsables de la formation des multicouches. Elles permettent de poursuivre la réaction IV.2 et ainsi de générer des radicaux à l'interface électrode-solution.

Les fonctions PDI en solutions interagissant avec la surface peuvent provenir de molécules aC₁₂PDI non diazotées, de cations dC₁₂PDI ou de sous-produits provenant de la désactivation des radicaux aryles avec le milieu. Aucune distinction n'est faite entre toutes ces espèces, celles-ci sont regroupées sous la dénomination « PDI ». Les deux réductions possibles à l'interface s'expriment donc sous la forme des équilibres suivants :



Les réactions IV.9 et IV.10 suivantes décrivent l'inhibition du greffage par réaction redox croisée entre les fonctions PDI réduites en solution et les fonctions aryldiazonium. La désactivation des radicaux aryle possédant une cinétique très élevée, ces réactions sont donc considérées irréversibles.



Ces équations chimiques et électrochimiques sont régies par différents paramètres dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1. Paramètres d'entrée des calculs numériques, avec E_0 le potentiel standard, α le coefficient de transfert et k les constantes de vitesse électrochimique (k^0), de vitesse d'adsorption (k^{ads}) et de vitesse d'inhibition (k^f).

Équation	E_0 (V)	Valeur de la constante k	α	Concentration de surface maximale
IV.2	-0,1	k^0	$0,003 \text{ cm.s}^{-1,240}$	$0,3^{240}$
IV.3		k^{ads}	$2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$2,5 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$
IV.4		k^0	$10^8 \text{ s}^{-1,241,242}$	
IV.5	-0,4	k^0	100 s^{-1}	$10^{-5} \text{ mol.cm}^{-2}$
IV.6	-0,6	k^0	100 s^{-1}	$10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}$
IV.7	-0,66	k^0	100 cm.s^{-1}	$0,5$
IV.8	-0,86	k^0	100 cm.s^{-1}	$0,5$
IV.9		k	$10^8 \text{ s}^{-1,126}$	
IV.10		k^f	$10^8 \text{ s}^{-1,126}$	

La compilation de ces équations et de ces paramètres permet d'obtenir une estimation de la concentration de surface en motifs C₁₂PDI en fonction du potentiel imposé et de la durée d'imposition (Figure IV. 27).

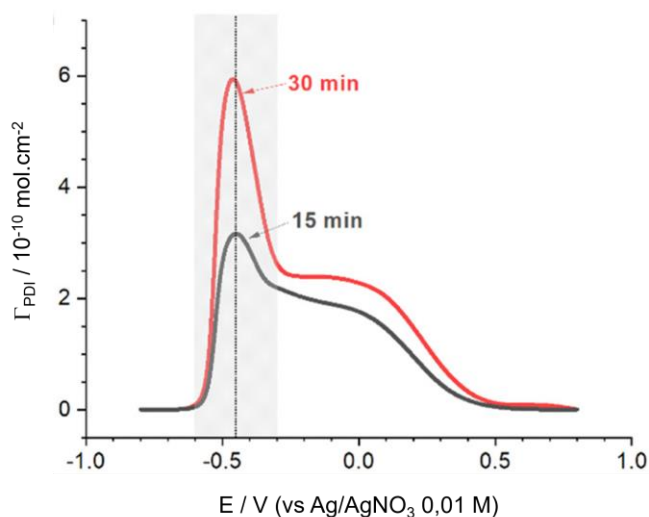


Figure IV. 27. Résultat de la simulation numérique effectuée par utilisation des équations IV.2 à IV.10.

Quatre zones différentes sont observables sur le graphique. Une première zone de potentiels supérieurs à +0,4 V ne permet pas la fonctionnalisation des surfaces. L'imposition d'un potentiel compris entre +0,4 et -0,3 V permet de réduire le diazonium et d'obtenir une valeur de concentration de surface limitée à celle d'une monocouche. Entre -0,3 V et -0,6 V, une

augmentation importante de la concentration de surface est observable, résultat de la propagation des charges à travers les motifs $C_{12}PDI$ immobilisés. Enfin, un potentiel inférieur à $-0,6$ V ne permet pas de fonctionnaliser efficacement les surfaces.

Les tendances obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux ; la différence principale se situe sur les valeurs des concentrations maximales obtenues lors de l'élaboration des multicouches. Les résultats de la simulation sont en effet sous-évalués, ce qui est attribué aux simplifications de calcul utilisées pour décrire la croissance des multicouches. Si l'on exclut cette différence, le modèle utilisé ici semble concorder avec les résultats expérimentaux (voir page 136, Figure IV. 25).

D'un point de vue mécanistique, la concordance entre simulation et résultats expérimentaux repose sur la différence de concentration de surface maximale autorisée (Γ^S) entre les espèces immobilisées $C_{12}PDI^0$, $C_{12}PDI^{\bullet-}$ et $C_{12}PDI^{2-}$ (équations IV.3, IV.5 & IV.6). Ainsi, la forte croissance observée entre $-0,3$ et $-0,5$ V n'est observable que lorsque $C_{12}PDI^{\bullet-}$ est autorisé à s'immobiliser en plus grande quantité que la forme neutre $C_{12}PDI^0$ (10^{-5} mol.cm⁻² contre $2,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻²). Pour obtenir l'inhibition observée à des potentiels inférieurs à $-0,5$ V, l'adsorption de la forme dianionique doit quant à elle être limitée à une valeur très faible (10^{-12} mol.cm⁻²). Ces différences contre intuitives sont nécessaires pour diriger le modèle dans la bonne direction, elles ne représentent pas la réalité mais permettent de retrouver le résultat. Deux hypothèses permettent cependant de justifier les phénomènes :

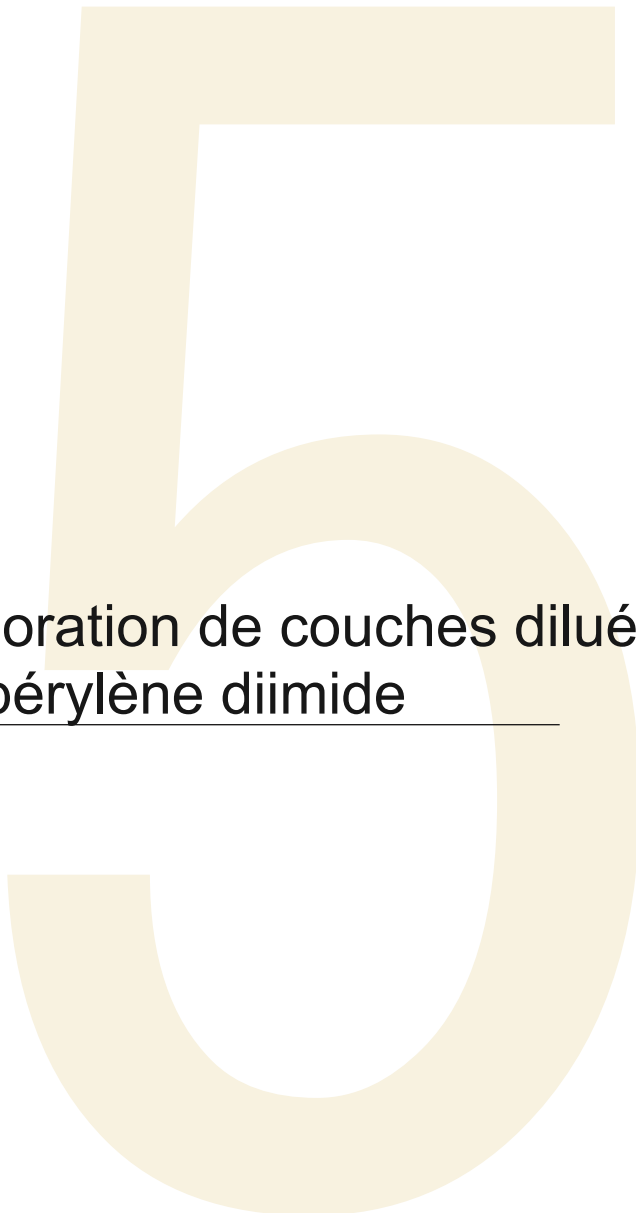
- L'obtention de concentrations de surface élevées dans la gamme $-0,3$ à $-0,5$ V peut être induite par une propagation des charges grâce à la réduction des PDI immobilisés. Cette propagation des charges à travers la couche n'est pas modélisable par le logiciel, d'où la nécessité de modifier le modèle pour retrouver le résultat de ce phénomène. Il est cependant envisageable que ce phénomène provienne de la réduction catalytique d'espèces tierces en solution.
- L'inhibition du greffage, à des potentiels inférieurs à $-0,5$ V, représentée par l'imposition d'un faible Γ^S des motifs $C_{12}PDI^{2-}$, pourrait être la conséquence d'une réaction redox croisée entre $PDI^{\bullet-}$ et PDI^{2-} , donneurs, et fonctions aryldiazonium, acceptrices.

VII. Bilan

Les expériences d'électrogreffage menées sur un dérivé diazoté de pérylène diimide tétrachloré ($dC_{12}PDI$) ont permis de fonctionnaliser efficacement des surfaces de carbone vitreux. Les propriétés redox des entités PDI sont bien conservées à l'état confiné. Les analyses électrochimiques et gravimétriques mettent en exergue trois régimes de greffage distincts :

- Pour un potentiel faiblement cathodique ($> -0,3$ V), seule la réduction de la fonction aryldiazonium est permise. Une fois la monocouche déposée, son épaisseur bloque le transfert électronique électrode-diazonium en solution et le greffage est donc stoppé à des concentrations de surface de l'ordre de 2 à 3×10^{-10} mol.cm⁻².
- L'imposition d'un potentiel compris en $-0,3$ et $-0,5$ V permet de déposer une couche et de réduire les PDI immobilisés. Ces motifs sont alors capables d'opérer comme relais d'électrons et de réduire les diazoniums en solution. Des radicaux peuvent ainsi être générés à la surface du film organique et le greffage peut donc se poursuivre au-delà de la monocouche. Ce phénomène conduit à l'obtention de films « épais » dont les concentrations de surface sont vingt fois supérieures à la monocouche.
- Pour des potentiels inférieurs à $-0,5$ V, les fonctions PDI en solution sont également réduites. Il semble qu'un mécanisme d'inhibition du greffage résulte de la réduction des espèces diazotées dans la couche de diffusion par ces espèces réduites. Seules les espèces présentes au voisinage de l'électrode au temps initial d'application du potentiel pourraient ainsi être greffées, conduisant à des concentrations de surface inférieures à celles attendues pour une monocouche.

Enfin, la proximité des potentiels de réduction des cations aryldiazonium dC₁₂, dC₁₂Br et dC₁₂PDI (entre 0 et $-0,1$ V) ouvre la voie à l'élaboration de matériaux mixtes aux proportions contrôlées mais également aux épaisseurs contrôlées grâce aux différents régimes de greffage permis par l'utilisation de la fonction réductible PDI. L'élaboration et l'étude de ces matériaux mixtes feront l'objet du chapitre suivant.



Chapitre V : Élaboration de couches diluées à fonctionnalités pérylène diimide

I. Introduction

Les travaux concernant l'élaboration de couches organiques mixtes obtenues par réduction simultanée de deux diazoniums^{141–148} montrent que les potentiels de réduction des espèces mises en jeu doivent être proches pour obtenir des concentrations de surface contrôlables sur l'électrode.

L'objectif de ce chapitre est de préparer des couches mixtes stables, contrôlées et reproductibles par réduction d'un mélange contenant les cations $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$ (Figure V. 1).

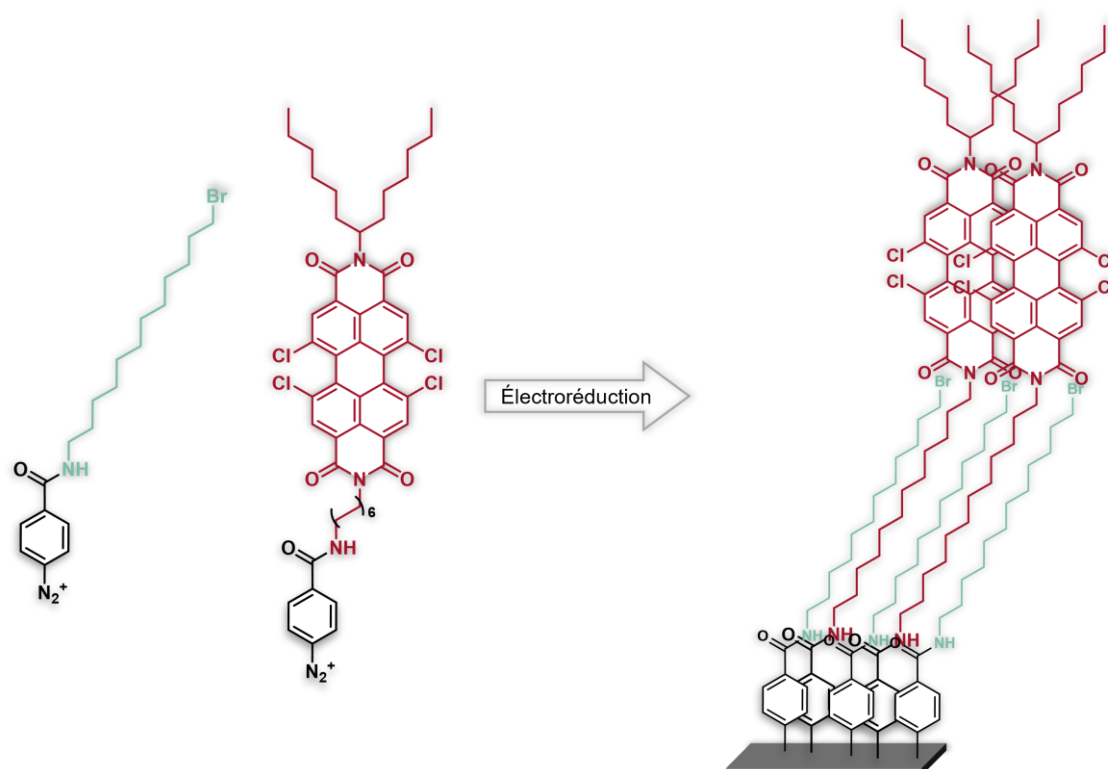


Figure V. 1. Schéma de principe décrivant l'élaboration de couches mixtes obtenues par électroréduction du binaire $dC_{12}PDI/dC_{12}Br$.

Afin de vérifier si la condition nécessaire $E_{red}(dC_{12}PDI) \approx E_{red}(dC_{12}Br)$ est bien remplie, les deux composés ont été réduits dans les mêmes conditions. La Figure V. 2 présente le premier cycle enregistré par voltampérométrie dans deux solutions contenant chacune l'un de ces cations.

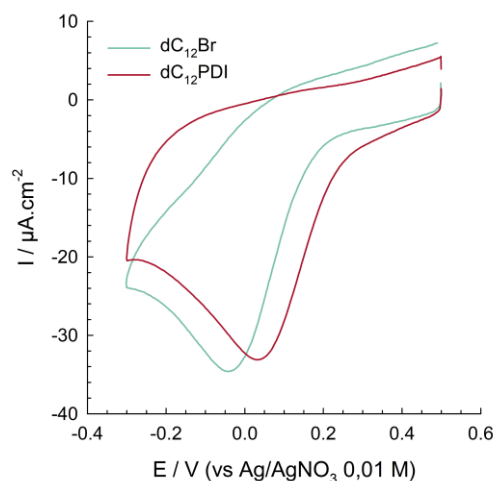


Figure V. 2. Premiers cycles voltampérométriques enregistrés respectivement dans une solution de $dC_{12}PDI$ ou $dC_{12}Br$ de concentration 10^{-3} M (précurseur amine à 10^{-3} M + 5 équivalents de $tBuONO$), dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La structure chimique commune des sels de diazoniums $dC_{12}Br$ et $dC_{12}PDI$ induit des potentiels de réduction très proches ($\Delta E < 100\text{ mV}$). Cette faible différence laisse présager un possible contrôle des proportions $C_{12}PDI/C_{12}Br$ lors de la formation de couches mixtes.

Pris séparément, ces deux composés permettent de préparer des monocouches sur électrodes de carbone vitreux. De plus, contrairement à ce qui a été observé avec le composé dérivé du ferrocène $dC_{12}Fc$ (capable de réduire le $dC_{12}Br$), le potentiel d'oxydation du groupement redox PDI est trop élevé pour réduire les aryldiazoniums en solution. Une fois une monocouche de motifs $C_{12}PDI/C_{12}Br$ déposée, la croissance devrait donc être stoppée.

Ces composés ont été co-réduits par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie sur surfaces de carbone vitreux. Les différents mécanismes de greffage offerts par le cation $dC_{12}PDI$ ont permis l'élaboration de couches fines (pour $-0,3\text{ V} < E_{red} < +0,3\text{ V}$) ou de couches épaisses (pour $-0,6\text{ V} < E_{red} < -0,3\text{ V}$).

Les paragraphes suivants présentent la préparation et l'étude de mono- ou multicouches mixtes obtenues par réductions menées dans ces deux zones de potentiel sur carbone vitreux et sur or. Ces couches ont été principalement caractérisées par voies électrochimiques, spectroscopiques et spectroélectrochimiques.

II. Élaboration de monocouches mixtes

1. Électroréduction par voltampérométrie cyclique des diazoniums $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$

La valeur des potentiels de réduction est partiellement liée aux interactions intermoléculaires entre espèces en solution.^{142,148} Le comportement du système de réduction d'un dérivé aryldiazonium est donc modifié par la présence en solution d'un autre diazonium. La Figure V. 3 présente les voltampérogrammes cycliques enregistrés dans des solutions contenant $dC_{12}Br$ et $dC_{12}PDI$ générés in-situ à partir des molécules $aC_{12}PDI$ et $aC_{12}Br$.

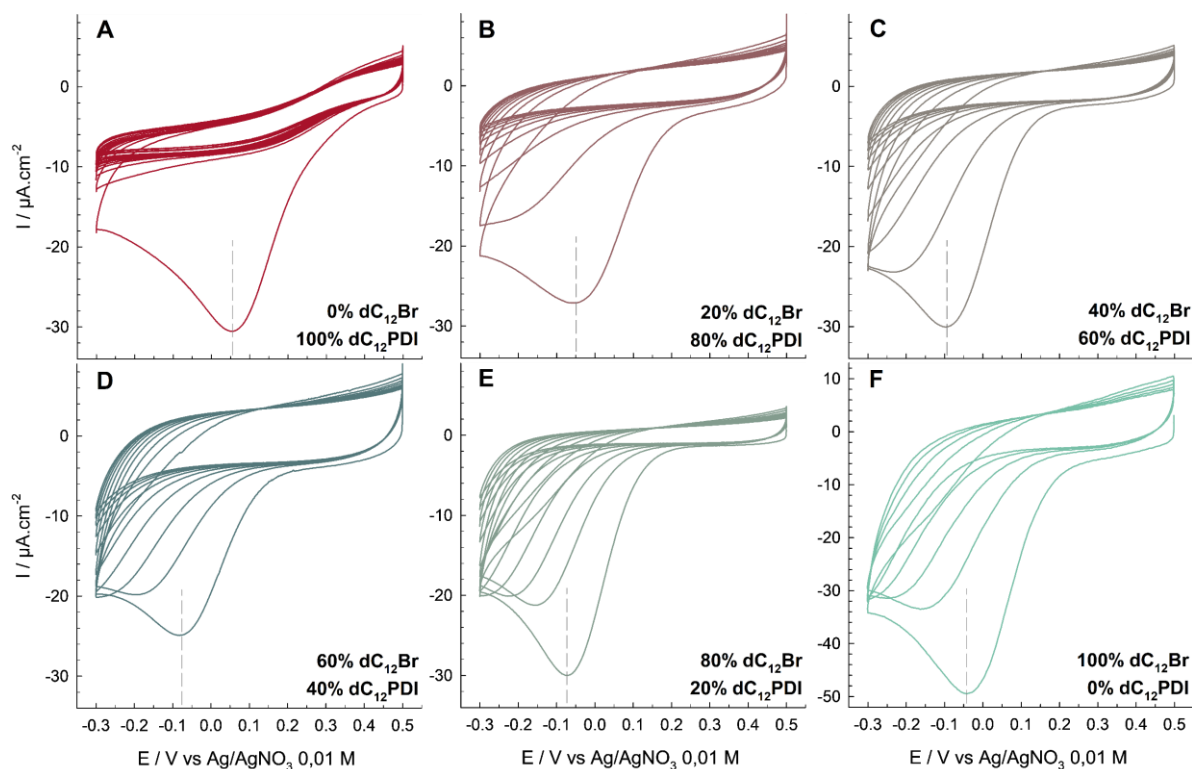


Figure V. 3. Voltampérommes cycliques enregistrés sur une électrode de carbone vitreux dans des solutions de $dC_{12}PDI/dC_{12}Br$ de concentration totale 10^{-3} M (précurseur amine à 10^{-3} M + 5 équivalents de $tBuONO$), dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 \text{ M}$ à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **A.** 100% $dC_{12}PDI$. **B.** $dC_{12}PDI:dC_{12}Br$ 80:20. **C.** $dC_{12}PDI:dC_{12}Br$ 60:40. **D.** $dC_{12}PDI:dC_{12}Br$ 40:60. **E.** $dC_{12}PDI:dC_{12}Br$ 20:80. **F.** 100% $dC_{12}Br$.

Lorsque les deux espèces sont présentes en solution, le maximum de courant est situé à un potentiel de $-0,07 \pm 0,02 \text{ V}$, potentiel inférieur à la fois à celui observé pour le cation $dC_{12}PDI$ seul ($+0,04 \text{ V}$) et à celui observé pour le cation $dC_{12}Br$ seul ($-0,04 \text{ V}$). L'augmentation progressive de la proportion de $dC_{12}Br$ dans le mélange ne conduit pas à une diminution systématique de la valeur du potentiel de réduction. Par ailleurs, la valeur du potentiel de réduction des aryldiazoniums étant fortement dépendante de l'état de surface, des différences de quelques millivolts sont difficilement rationalisables.

La passivation est également différente selon la composition des solutions de fonctionnalisation. L'utilisation du cation $dC_{12}Br$ généré in-situ a montré une passivation lente des surfaces. Au contraire, le cation $dC_{12}PDI$ permet de passiver totalement la surface après un unique balayage dans la même gamme de potentiel. Au vu de ces résultats, il est donc attendu que l'ajout du composé bromé dans une solution du dérivé PDI mène à une passivation moins rapide. Les voltampérommes montrent en effet que la présence de $dC_{12}Br$ modifie nettement la vitesse de passivation, et ce dès l'introduction de 20% de celui-ci dans la solution de greffage (Figure V. 3).

L'analyse des surfaces fonctionnalisées dans ces différentes solutions va permettre de lier les concentrations de surfaces aux ratios de diazoniums en solution, et donc obtenir des

informations sur le contrôle de la composition des couches greffées (Figure V. 4A). La Figure V. 4B permet de visualiser l'évolution de la quantité de PDI immobilisés en fonction de la quantité de PDI présents dans la solution de greffage.

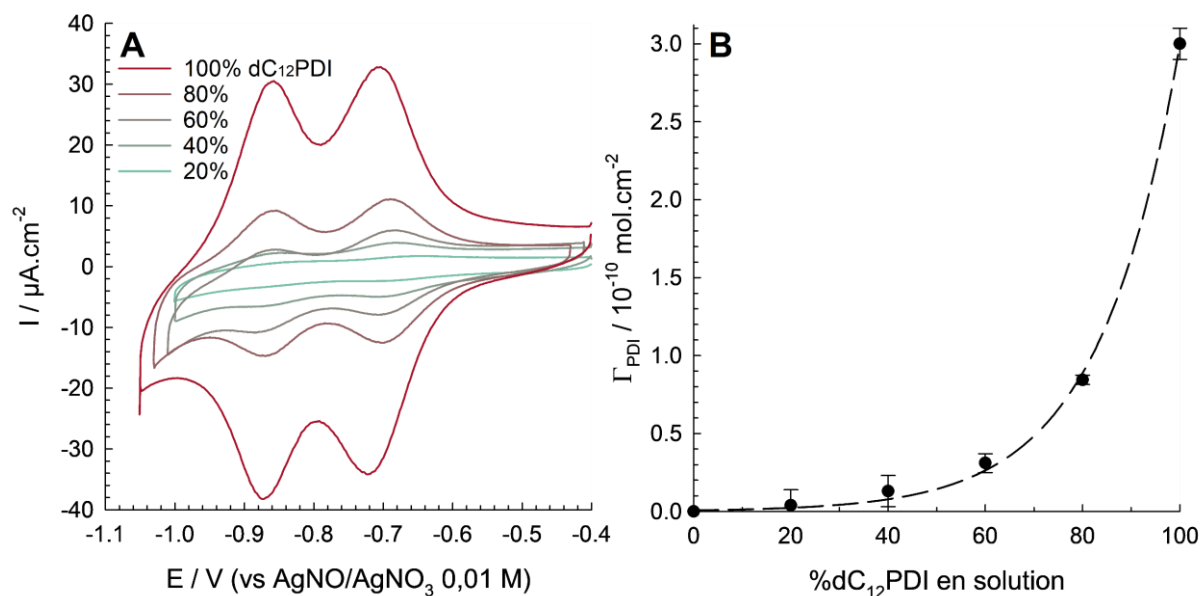


Figure V. 4. A. Voltampérommes cycliques enregistés sur des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ([dC₁₂PDI] + [dC₁₂Br] = 10⁻³ M, 5 × 10⁻³ M de tBuONO) réduits par 10 balayages entre +0,5 et -0,3 V à 50 mV.s⁻¹, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. Analyse dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹. **B.** Évolution de la concentration de surface en PDI en fonction du pourcentage de diazonium dC₁₂PDI en solution. Les barres d'erreurs représentent un intervalle comprenant le résultat de trois mesures.

Les voltampérommes cycliques enregistés sur les différentes couches mixtes C₁₂PDI/C₁₂Br montrent deux pics de réduction réversibles situés autour de -0,71 V et -0,86 V, correspondant respectivement à la formation du radical anionique PDI^{•-} et du dianion PDI²⁻. L'écart pic à pic quasi nul ($\Delta E = 15$ mV) traduit le confinement des espèces sur la surface. Comme attendu, la diminution de la proportion d'entités PDI dans la solution de greffage entraîne une diminution rapide de l'intensité des pics caractéristiques du PDI immobilisé (Figure V. 4A). Ainsi, la concentration de surface en PDI passe de 3×10^{-10} mol.cm⁻² pour une couche composée de 100% de PDI à 3×10^{-11} mol.cm⁻² lorsque le mélange de départ est composé de 60% de PDI (Figure V. 4B). En raisonnant uniquement sur la faible différence existant entre les potentiels de réduction des deux cations (< 80 mV), l'évolution de la concentration de surface en PDI devrait être quasi linéaire lorsqu'elle est exprimée en fonction de la concentration en solution. La structure chimique des cations et l'encombrement supérieur des motifs C₁₂PDI ont donc un effet important.

On peut supposer qu'imposer un potentiel permettant la réduction des deux cations permet de s'assurer que la production de radicaux est régie par le transport de matière et non plus par le différentiel de potentiels de réduction. Des surfaces ont donc été fonctionnalisées par chronoampérométrie.

2. Électroréduction par chronoampérométrie des diazoniums dC₁₂PDI et dC₁₂Br

a. Caractérisation électrochimique des couches

Dans le chapitre précédent (page 136, Figure IV. 25), l'imposition d'un potentiel de 0 V durant 5 minutes a permis de fonctionnaliser la surface d'une électrode par une couche de motifs C₁₂PDI de concentration égale à $2,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻². La même méthode est appliquée ici mais cette fois en présence du binaire dC₁₂PDI/dC₁₂Br. Les conditions de génération des diazoniums et d'analyse des surfaces modifiées sont identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent.

Les réponses voltampérométriques des surfaces modifiées et l'évolution de la concentration de surface en fonction du pourcentage de cation dC₁₂PDI en solution sont présentées respectivement sur la Figure V. 5A et B.

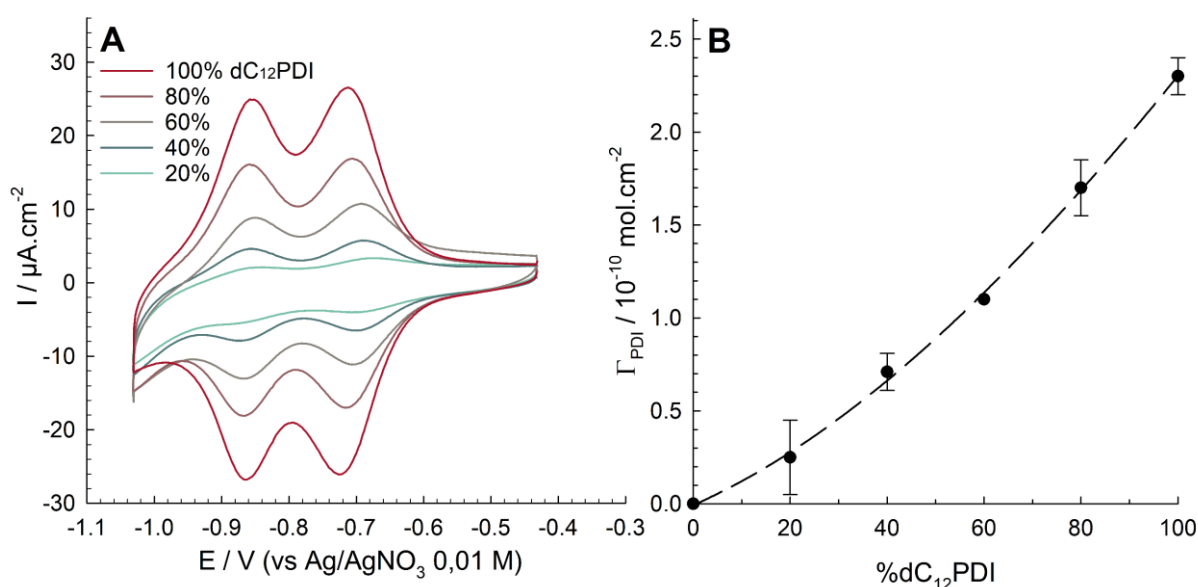


Figure V. 5. A. Voltampérogrammes cycliques enregistés sur des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ($[dC_{12}PDI] + [dC_{12}Br] = 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M de tBuONO) réduits à 0 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. Analyse dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹. **B.** Évolution de la concentration de surface en PDI en fonction du pourcentage de diazonium dC₁₂PDI en solution. Les barres d'erreurs représentent un intervalle comprenant le résultat de trois mesures.

Les deux réductions du PDI sont situées autour de -0,71 V et -0,86 V respectivement pour la génération des formes PDI^{•-} et PDI²⁻. Ces systèmes sont caractérisés par un écart pic à pic très faible (10 mV), indépendant de la concentration de surface en PDI.

La concentration de surface en PDI évolue quasi-linéairement en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI présent en solution avec des valeurs comprises entre $2,5 \times 10^{-11}$ mol.cm⁻² pour 20% de dC₁₂PDI et $2,5 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻², pour 100% de dC₁₂PDI. La différence entre la composition de la couche et celle du mélange en solution est moins prononcée que celle obtenue pour la

modification de surface par voltampérométrie cyclique. Le contrôle de la proportion en espèces immobilisées paraît plus facilement atteignable par chronoampérométrie.

Pour nous assurer que la baisse de concentration de surface observée lors de la dilution des cations $dC_{12}PDI$ en solution n'est pas due à une fonctionnalisation incomplète de la surface, le temps de chronoampérométrie a été porté à 30 minutes. Les voltampérogrammes enregistrés dans le cadre des analyses sont exposés en Figure V. 6A et une comparaison de l'évolution de la concentration de surface en fonction du pourcentage de $dC_{12}PDI$ dans les solutions de greffage pour les durées de 5 et 30 minutes est présentée en Figure V. 6B.

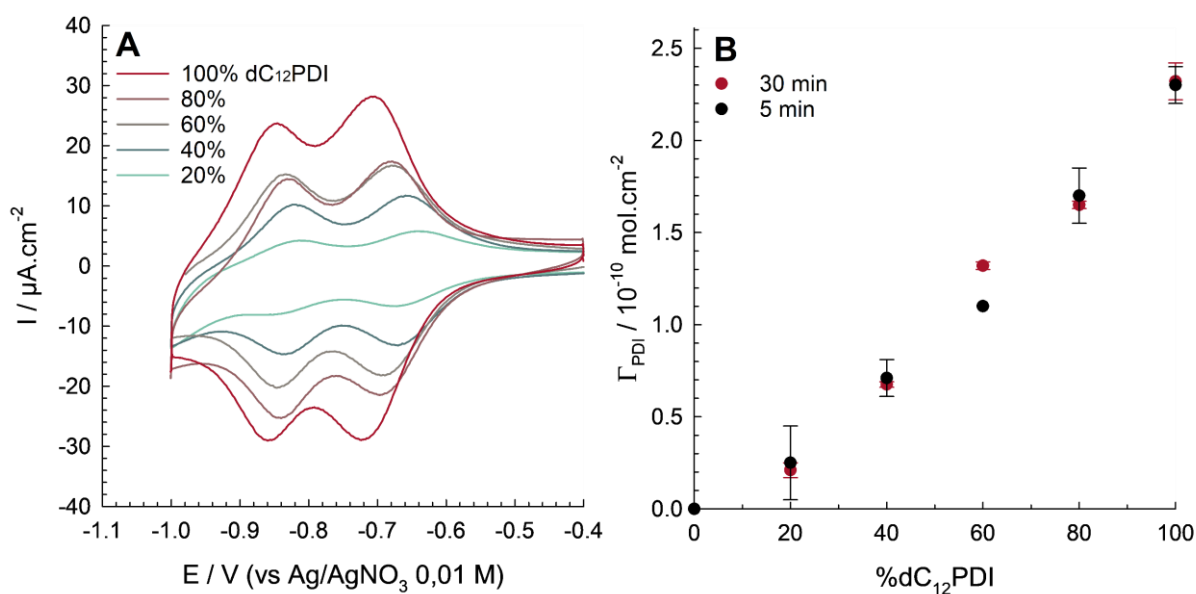


Figure V. 6. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$ ($[dC_{12}PDI] + [dC_{12}Br] = 10^{-3} M$, $5 \times 10^{-3} M$ de $tBuONO$) réduits à 0 V durant 30 min, en fonction du pourcentage de $dC_{12}PDI$ en solution. Analyse dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100 mV \cdot s^{-1}$. B. Évolution de la concentration de surface en PDI en fonction du pourcentage de diazonium $dC_{12}PDI$ en solution. Les barres d'erreurs représentent un intervalle comprenant le résultat de trois mesures.

Les voltampérogrammes sont similaires à ceux obtenus sur des couches électrodéposées par chronoampérométrie de 5 minutes. Les systèmes électrochimiques sont centrés aux mêmes potentiels (-0,71 V et -0,86 V) et l'écart pic à pic reste inférieur à 15 mV. L'électroactivité semble équivalente, les radicaux possiblement générés durant les 25 minutes supplémentaires de greffage n'ont donc pas altéré la réponse électrochimique des groupements PDI.

En ce qui concerne la variation de concentration de surface en PDI, celle-ci suit une tendance proche de celle obtenue après une réduction de 5 minutes.

Seules les fonctionnalités PDI sont identifiables électrochimiquement, la prochaine étape est donc de quantifier les diluants bromés par analyse des surfaces par XPS.

b. Caractérisation des couches par XPS

Les atomes de chlore et de brome, présents dans les motifs C₁₂PDI (tétrachloré) et C₁₂Br vont permettre une quantification des deux espèces co-immobilisées.

i. Caractérisation d'une couche à fonctionnalité PDI

Une monocouche a été élaborée par imposition d'un potentiel de 0 V durant 5 minutes puis analysée par XPS pour en déterminer sa composition. La Figure V. 7 présente les signaux caractéristiques de cette couche.

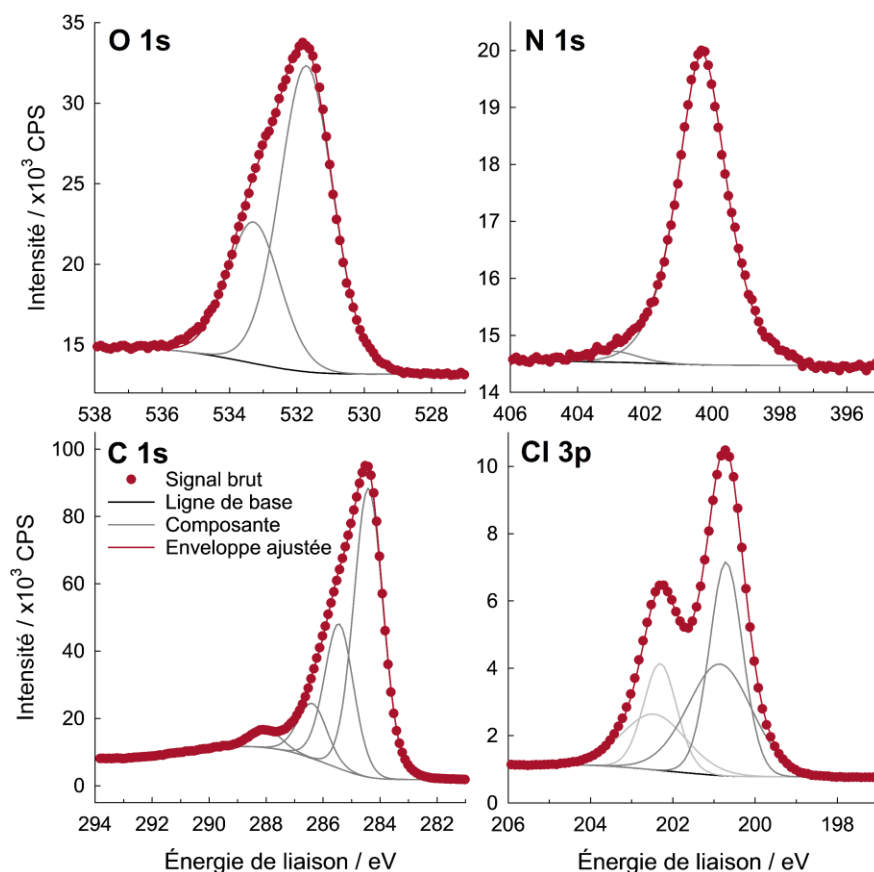


Figure V. 7. Spectres XPS haute résolution enregistrés sur une plaque de carbone vitreux fonctionnalisée par 5 minutes de chronoampérométrie à 0 V dans une solution de dC₁₂PDI à 10⁻³ M (aC₁₂PDI 10⁻³ M + tBuONO 5 x 10⁻³ M) dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M.

Les films analysés présentent des signaux caractéristiques des orbitales 1s de l'oxygène (532 eV), de l'azote (400 eV), du carbone (284,5 eV), et de l'orbitale 3p du chlore (200,7 eV).

À l'instar des films C₁₂Fc, le spectre de l'oxygène 1s présente deux composantes. La composante située à 531,8 eV est attribuée à l'oxygène C=O des groupements imides et amides.²⁴³ La seconde à 533,7 eV est attribuable à de l'eau adsorbée, dont le signal est très significatif dans le cadre de monocouches organiques.²⁴⁴

Le signal de l'azote 1s est principalement constitué d'une composante centrée à 400 eV. Cette composante est en accord avec la présence des groupements imides du PDI et du groupement

amide.²⁴³ Cette énergie de liaison correspond également au signal d'atomes d'azote appartenant à des ponts azoïques.¹⁹⁸

En comparaison avec les spectres obtenus sur des surfaces de C₁₂Fc, le spectre du carbone est plus étalé. Cette différence provient de la quantité d'atomes différents dans le noyau PDI ; 24 atomes de carbone présentant des degrés d'oxydation divers en fonction de leurs positions dans la structure contre seulement 10 atomes de carbone possédant des environnements chimiques quasi-identiques dans le motif C₁₂Fc. Associer chaque composante à un type de carbone n'est pas possible pour de telles structures.

Le signal du chlore 3p est composé de deux pics ; Cl 3p_{3/2} à 200,8 eV et Cl 3p_{1/2} à 202,4 eV. L'énergie de liaison de la composante 3p_{3/2} est cohérente avec la présence de chlore lié de manière covalente à un carbone sp² très pauvre en électrons tels que le sont les carbones présents dans le cœur aromatique du PDI.^{245,246}

Les pourcentages atomiques de chaque élément sont reportés dans le Tableau V. 1.

Tableau V. 1. Pourcentages atomiques expérimentaux calculés à partir des mesures effectuées sur des surfaces de carbone vitreux fonctionnalisées par dC₁₂PDI ou théoriques déterminés à partir de la formule brute C₅₆H₆₀Cl₄N₃O₅ du motif C₁₂PDI.

Élément	%O	%C	%N	%Cl	%Cl / %N
Expérience	7,9	85,7	2,7	3,7	1,4
Calcul	7,5	82,0	4,5	6,0	1,3

Les valeurs expérimentales et théoriques sont proches. Le pourcentage de carbone est légèrement surévalué car les mesures ont été faites sur plaque de carbone vitreux. Cela se traduit par une baisse des pourcentages d'azote et de chlore, le ratio %Cl/%N n'est cependant pas affecté par les pollutions. Cette valeur peut communiquer des informations sur la manière dont sont liées les fonctionnalités avec la surface. La Figure V. 8 montre les deux types de liaison décrites dans la littérature lorsqu'un aryldiazonium est réduit sur surface.

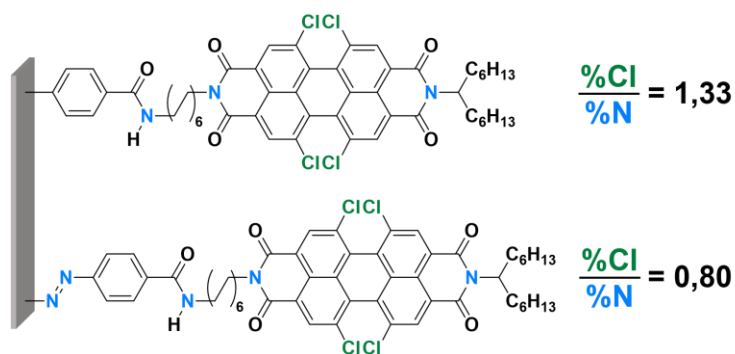


Figure V. 8. Schéma d'un motif C₁₂PDI lié à la surface par une liaison carbone-carbone ou par un pont azoïque.

Dans le cas d'une liaison C-C entre la surface et le groupement C₁₂PDI, le rapport théorique chlore/azote est de 1,3 et dans le cas d'une surface fonctionnalisée totalement par

établissement de ponts azoïques, cette valeur chute à 0,8. Expérimentalement, un rapport de $1,4 \pm 0,2$ a été mesuré, ce qui est cohérent, aux erreurs près, avec la valeur théorique attendue pour l'établissement de liaisons C-C molécules-substrat.

La composition de cette couche est maintenant à comparer aux résultats obtenus à partir des spectres enregistrés sur des surfaces mixtes élaborées à partir des cations $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$.

ii. Caractérisation des couches mixtes

La Figure V. 9 présente l'évolution du spectre obtenu par XPS dans les zones d'énergies appartenant au chlore et au brome en fonction du pourcentage de diazonium $dC_{12}PDI$ utilisé dans les solutions de fonctionnalisation. Les surfaces ont été modifiées par chronoampérométrie de 5 min à 0 V (conditions identiques à celles utilisées pour l'élaboration des couches présentées à la (Figure V. 5).

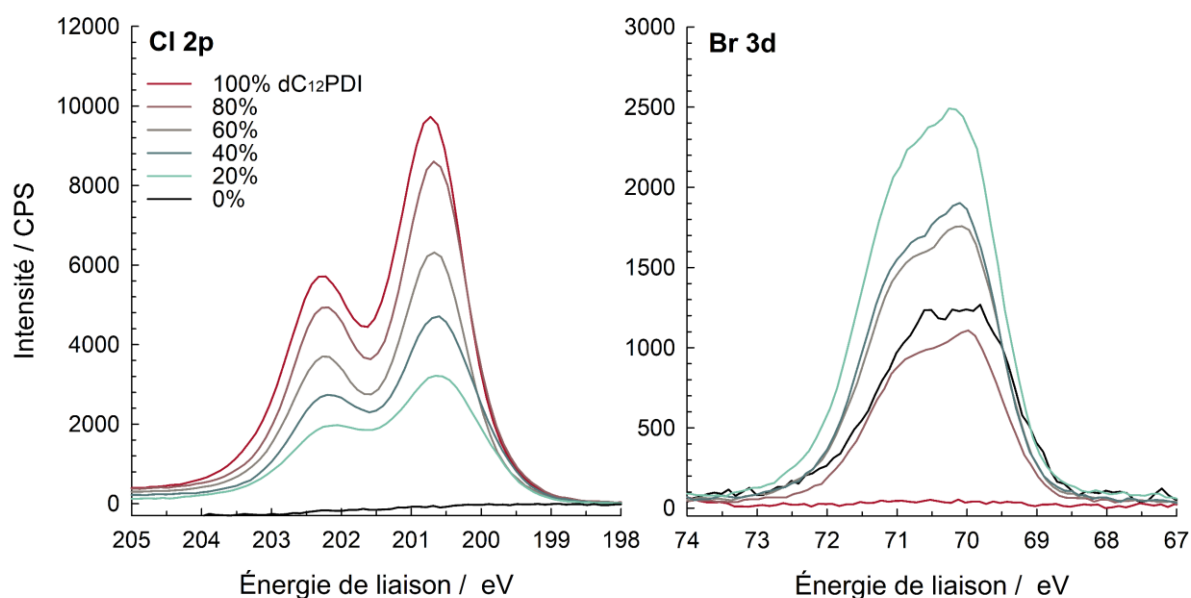


Figure V. 9. Spectres XPS des zones Cl 2p et Br 3d de surfaces modifiées par des monocouches mixtes $C_{12}PDI/C_{12}Br$.

L'intensité du signal attribué aux atomes de chlore, et donc aux motifs PDI immobilisés, augmente lorsque la proportion de cation $dC_{12}PDI$ augmente dans les solutions de fonctionnalisation. Logiquement, la quantité de motifs $C_{12}Br$ immobilisés suit la tendance inverse. Cependant, dans le cas d'une surface élaborée seulement à partir du cation $dC_{12}Br$, le signal attribué aux atomes de brome est moins intense que celui enregistré sur les surfaces mixtes (comme dans le cas des surfaces $C_{12}Fc/C_{12}Br$ présentées page 101).

Les pourcentages atomiques calculés grâce à ces spectres sont présentés dans le Tableau V. 2.

Tableau V. 2. Pourcentages atomiques calculés expérimentalement à partir de mesures effectuées sur des surfaces de carbone vitreux fonctionnalisées par le binaire dC₁₂PDI/dC₁₂Br.

%dC ₁₂ PDI	%dC ₁₂ Br	%O	%C	%N	%Br	%Cl
100	0	7,9	85,8	2,6	∅	3,6
80	20	7,7	85,7	3,0	0,4	3,3
60	40	7,2	87,1	2,7	0,6	2,4
40	60	8,1	86,6	2,7	0,6	2,0
20	80	8,1	87,4	2,4	0,8	1,4
0	100	7,5	90,8	1,3	0,4	∅

L'utilisation des pourcentages de chlore et de brome permet de calculer le pourcentage de C₁₂PDI dans les dépôts par application de la formule suivante :

$$\%C_{12}PDI_{exp} = \frac{\frac{\%Cl}{4}}{\frac{\%Cl}{4} + \%Br} \quad (V.1)$$

La Figure V. 10 compare l'évolution du pourcentage de PDI dans les matériaux, obtenu par électrochimie et par XPS, en fonction du pourcentage de cation dC₁₂PDI en solution.

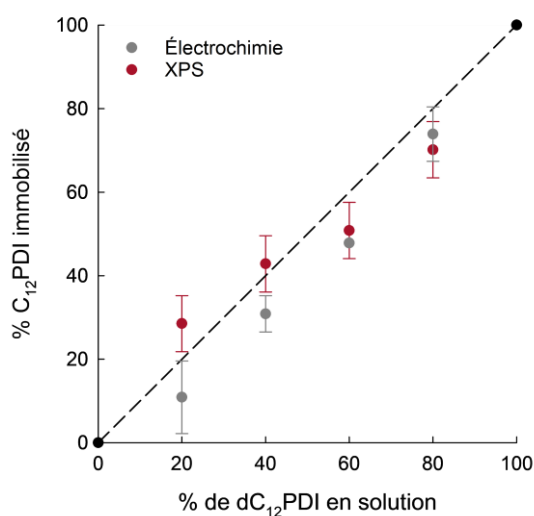


Figure V. 10. Comparaison des données obtenues par électrochimie ou XPS : Évolution du pourcentage de PDI dans les couches organiques en fonction du pourcentage de cations dC₁₂PDI présents dans les solutions de fonctionnalisation.

Le pourcentage de PDI déduit des mesures XPS semble évoluer quasi-linéairement en fonction de la proportion en cations dC₁₂PDI en solution. Cette observation est en accord avec les analyses électrochimiques des dépôts et indique que les proportions identifiées sur la surface sont quasiment identiques à ce qu'elles sont dans la solution de précurseurs.

Pour compléter cette caractérisation et vérifier que le système conjugué des chromophores est conservé, les films mixtes ont été analysés par spectroélectrochimie.

c. Caractérisation des couches par spectroélectrochimie

La Figure V. 11 présente les résultats de l'analyse spectroélectrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée ; en **A** par une monocouche élaborée par électroréduction à 0 V durant 5 minutes du cation dC₁₂PDI et en **B**, par une monocouche mixte élaborée par électroréduction à 0 V durant 5 minutes d'une solution de dC₁₂PDI (40%) et dC₁₂Br (60%).

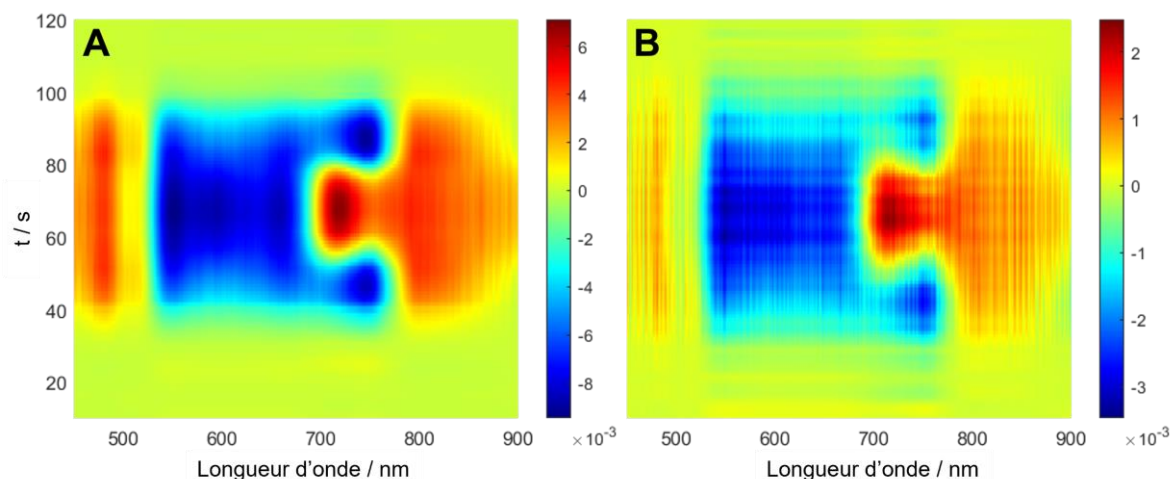


Figure V. 11. A. Variation de la réponse optique en fonction du temps enregistrée durant une voltampérométrie cyclique à 10 mV.s^{-1} (dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$) sur une électrode de carbone vitreux modifiée par une monocouche de C_{12}PDI de concentration surfacique égale à $2,3 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (déposée par chronoampérométrie à -0 V durant 5 min dans une solution de dC₁₂PDI 10^{-3} M , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$, CH_2Cl_2). **B.** Analyse analogue d'une électrode de carbone modifiée par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ($[\text{dC}_{12}\text{PDI}] = 0,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ et $[\text{dC}_{12}\text{Br}] = 0,6 \times 10^{-3} \text{ M}$, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de tBuONO) réduits à 0 V durant 5 min . Le dépôt est caractérisé par une concentration surfacique égale à $0,8 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$

La réduction du PDI immobilisé en PDI^{•-} conduit à l'observation d'une absorption relative négative, attribuée à la signature optique du PDI, sur un large domaine de longueurs d'onde (520 – 780 nm) avec un minimum d'absorption situé à 545 nm. La formation de l'espèce PDI^{•-} conduit à l'apparition de bandes d'absorption situées autour de 480 nm et 800 nm. La formation du dianion PDI²⁻ entraîne l'apparition d'un maximum d'absorption autour de 720 nm. Même si le signal est moins intense dans le cas d'une couche mixte diluée à 40% que dans le cas d'une couche constituée uniquement de motifs PDI, les caractéristiques de ces bandes sont les mêmes, ce qui suggère que la structure des chromophores immobilisés n'est pas modifiée par le processus de greffage.

La Figure V. 12A présente les coupes 2D extraites par ACP (Analyse en Composantes Principales) pour des couches de C₁₂PDI diluées de 100 à 20% et situées au maximum d'absorption observé lors de la formation du dianion ($t = 65 \text{ s}$ sur la Figure V. 11). L'évolution de la variation d'absorbance à 545 nm (associée à la disparition de l'espèce neutre) est ensuite comparée aux valeurs de concentrations de surface calculées grâce aux analyses électrochimiques des films (Figure V. 12B).

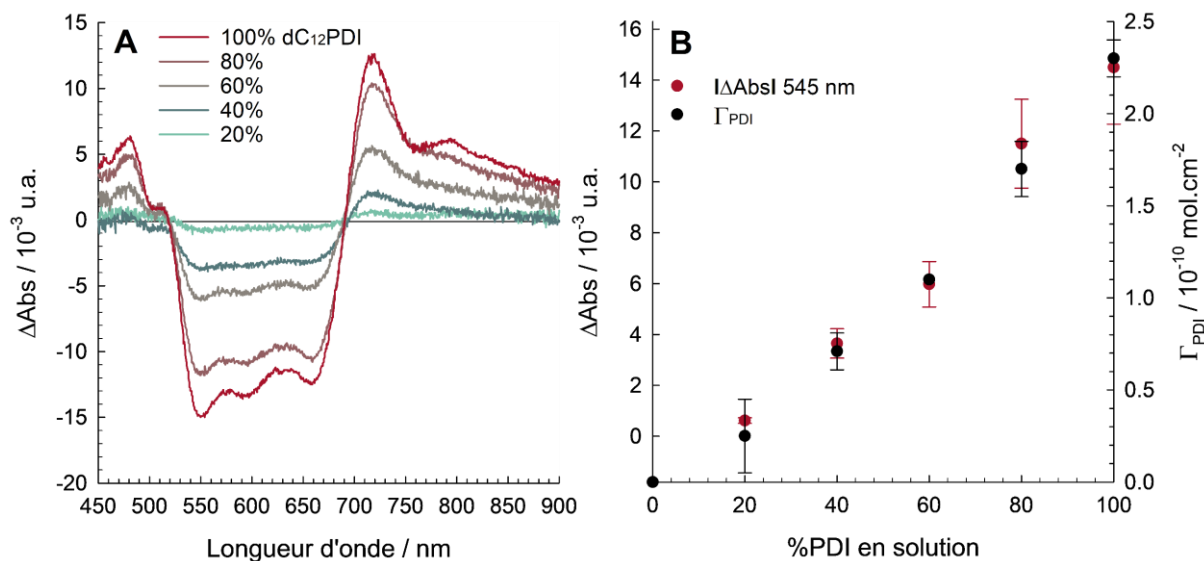


Figure V. 12. A. Coupes 2D extraites des analyses par spectroélectrochimie (à -0,95 V) enregistrées sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ([dC₁₂PDI] + [dC₁₂Br] = 10⁻³ M, 5 × 10⁻³ M de tBuONO) réduits à 0 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. **B.** Evolution comparée de la valeur du maximum d'absorption à 545 nm et de la concentration surfacique déterminée par électrochimie, en fonction du pourcentage en dC₁₂PDI dans la solution de greffage.

Ces caractéristiques optiques semblent être conservées pour tous les matériaux d'électrode analysés sur carbone vitreux. La variation du minimum d'absorption situé à 545 nm en fonction du pourcentage de PDI en solution est en accord avec la variation de concentration de surface observée par analyse voltampérométrique des films mixtes.

Les tendances observées par spectroélectrochimie, voltampérométrie cyclique et XPS convergent. Cependant la réponse spectroscopique des monocouches de C₁₂PDI est différente de celle observée sur des multicouches de C₁₂PDI (page 127, Figure IV. 17) ou sur la molécule aC₁₂PDI en solution (page 118, Figure IV. 8). Les spectres enregistrés sur les monocouches présentent un étalement des bandes qui laisse supposer qu'un recouvrement entre disparition et apparition d'espèces perturbe la lecture. Cette différence est potentiellement dépendante du substrat. Pour vérifier cela, des greffages ont ensuite été menés sur électrodes d'or.

d. Étude de l'effet du substrat : immobilisation sur or

La Figure V. 13 présente le résultat de l'analyse spectroélectrochimique d'une monocouche de motifs C₁₂PDI déposée par imposition d'un potentiel de 0 V dans une solution de dC₁₂PDI à 10⁻³ M dans le dichlorométhane en présence de nBu₄NPF₆ à 0,1 M.

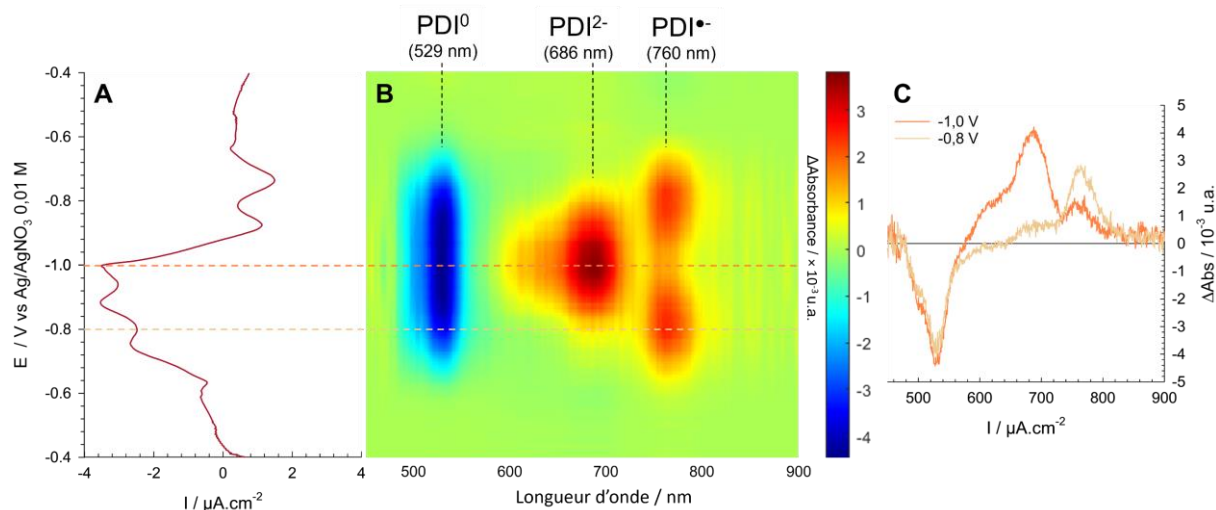


Figure V. 13. A. Voltampérométrie cyclique enregistrée sur une électrode d'or massif modifiée par électroréduction du diazonium $dC_{12}PDI$ à 10^{-3} M pendant 5 minutes à 0 V (CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M, $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), concentration de surface du dépôt : $1,9 \times 10^{-10}$ mol. cm^{-2} . B. Évolution de l'absorbance enregistrée durant l'enregistrement du voltampérométrie. C. Coupes 2D extraites du voltabsorptogramme, assignées aux espèces greffées $PDI^{\bullet-}$ (-0,8 V) et PDI^{2-} (-1,0 V).

La voltampérométrie cyclique présente les deux systèmes de réduction du PDI situés respectivement à -0,71 V et -0,86 V. La formation du $PDI^{\bullet-}$ implique la disparition de la bande d'absorption située à 529 nm attribuée à l'espèce neutre et l'apparition d'une bande plus intense à 760 nm. La formation du dianion entraîne quant à elle l'apparition d'une bande à 686 nm. Les bandes d'absorption résultant de l'étude des motifs $C_{12}PDI$ immobilisés sur or sont très semblables à celles enregistrées lors de l'étude de la molécule $aC_{12}PDI$ en solution.

Afin d'étudier l'effet du ratio PDI/Br, des matériaux ont été préparés par co-réduction des cations $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$ à 0 V durant 5 minutes ($[dC_{12}PDI] + [dC_{12}Br] = 10^{-3}$ M). La Figure V. 14 présente les résultats obtenus lors de l'étude spectroélectrochimique des couches formées.

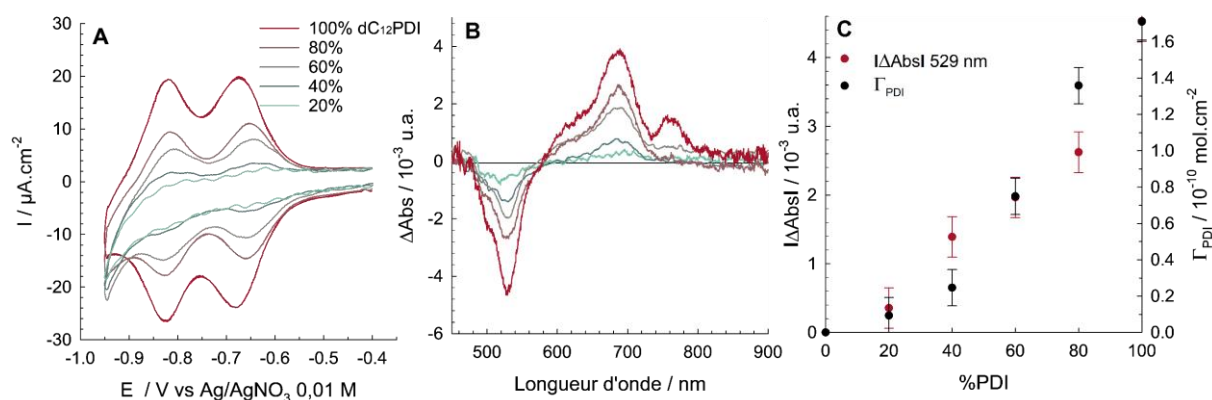


Figure V. 14. A. Voltampérométries cycliques enregistrées sur des électrodes d'or massif fonctionnalisées par $dC_{12}PDI$ et $dC_{12}Br$ ($[dC_{12}PDI] + [dC_{12}Br] = 10^{-3}$ M, 5×10^{-3} M de $tBuONO$) réduits à 0 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de $dC_{12}PDI$ en solution. Analyse dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 0,1 M à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B. Coupe 2D du signal à -0,95 V extraite des données spectroscopiques. C. Évolution de l'absorbance absolue à 529 nm comparée aux valeurs de concentrations de surface calculées grâce aux voltampérométries cycliques.

Sur or, les motifs $C_{12}PDI$ sont réduits respectivement à $-0,67$ V et $-0,82$ V. L'écart pic à pic est faible, de l'ordre de 10 mV et le courant diminue lors de la dilution des motifs PDI.

Concernant les caractéristiques optiques, les positions et les profils des bandes d'absorption des espèces PDI^0 (529 nm), $PDI^{\bullet-}$ (686 nm) et PDI^{2-} (760 nm) ne dépendent pas du ratio PDI/Br et sont proches de celles observées en solution. La variation d'absorbance à 529 nm dépend quasi linéairement du pourcentage de cation $dC_{12}PDI$ en solution, comme observé sur carbone.

Le signal obtenu sur or semble plus proche de celui obtenu sur la molécule $aC_{12}PDI$ en solution (page 118, Figure IV. 8) ou sur les multicouches de PDI (page 127, Figure IV. 17).

En dépit d'une réponse électrochimique similaire sur carbone vitreux et sur or, la réponse optique sous potentiel est différente sur carbone comparé à l'or. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées à ce stade :

- Une diffraction plus importante du signal optique sur carbone vitreux induisant à des interférences modulées par les changements d'absorption du matériau.
- La présence d'interactions PDI/PDI et/ou PDI/C exaltant certaines bandes d'absorptions.

En revanche, ces résultats préliminaires ne suffisent pas à mettre en avant une hypothèse plutôt qu'une autre.

Les résultats concordants obtenus par électrochimie, XPS et spectroscopie d'absorption permettent de conclure que les protocoles mis au point autorisent la modulation fine de la composition des films, en une seule étape, par simple changement des concentrations des solutions de diazoniums (dans des proportions expérimentalement simples à contrôler).

III. Élaboration de multicouches mixtes

Le précurseur $dC_{12}PDI$ offre plusieurs mécanismes de greffage. Le premier, présenté dans la partie précédente, permet de déposer une monocouche à un potentiel supérieur à $-0,3$ V. Le second permet de faire croître une multicouche en balayant ou en imposant des potentiels localisés entre $-0,3$ et $-0,6$ V. Nous nous intéressons maintenant au greffage réalisé dans cette seconde gamme de potentiel, et nous nous focalisons sur l'impact de l'introduction d'un diluant non-électroactif sur la croissance des multicouches $C_{12}PDI$.

1. Électroréduction par voltampérométrie cyclique

La Figure V. 15A présente 10 cycles enregistrés par voltampérométrie cyclique dans une solution de $dC_{12}PDI$ à $0,8 \times 10^{-3}$ M et $dC_{12}Br$ à $0,2 \times 10^{-3}$ M. La Figure V. 15B présente les

réponses électrochimiques des matériaux élaborés en fonction du pourcentage de diazonium $dC_{12}PDI$.

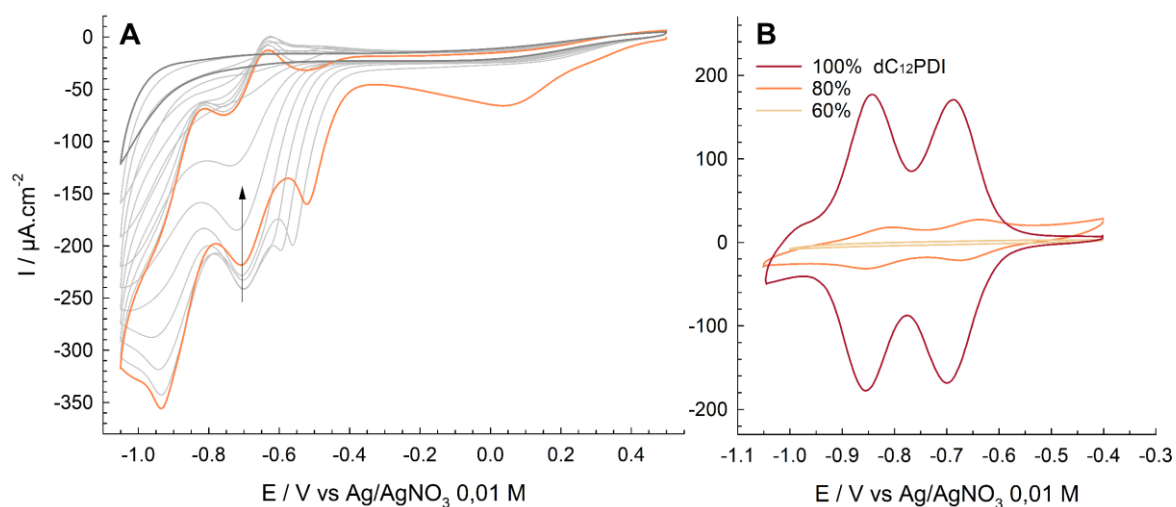


Figure V. 15. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés dans une solution de $dC_{12}PDI$ $0,8 \times 10^{-3} M$ et $dC_{12}Br$ $0,2 \times 10^{-3} M$ ($aC_{12}PDI$ $0,8 \times 10^{-3} M$ et $aC_{12}Br$ $0,2 \times 10^{-3} M$ + $tBuONO$ $5 \times 10^{-3} M$), dans CH_2Cl_2 , nBu_4NPF_6 $0,1 M$ à $50 mV.s^{-1}$. En orange et gris foncé sont mis en évidence respectivement le premier et le dixième cycle. **B.** Analyse de l'électrode modifiée en A., dans une solution électrolytique de nBu_4NPF_6 $0,1 M$ à $100 mV.s^{-1}$. Comparaison avec une couche formée dans une solution composée de 100% et 60% de $dC_{12}PDI$.

Le premier cycle est similaire à un cycle enregistré dans une solution du diazonium $dC_{12}PDI$ seul (page 123, Figure IV. 13). On retrouve ainsi une vague large de réduction irréversible dont le maximum est situé à $0 V$, attribuée à la réduction des diazoniums. Les réductions réversibles du PDI en solution en $PDI^{\bullet-}$ et PDI^{2-} sont situées respectivement à $-0,66 V$ et $-0,88 V$.

À $-0,5 V$ une autre vague irréversible est attribuée à la réduction catalytique des PDI immobilisés (phénomène décrit dans le chapitre 4, page 126). Au cours du cyclage, cette vague se décale vers la première réduction du PDI en solution en $PDI^{\bullet-}$. Cette évolution est plus rapide que dans le cas d'une solution de $dC_{12}PDI$ seul, ce qui semble indiquer que le greffage des diluants limite la conductivité du dépôt en immobilisant des motifs $C_{12}Br$ inertes à la place des entités $C_{12}PDI$ agissant comme des relais redox.

La réponse électrochimique de la couche déposée présente un signal très résistif dont la ligne de base évolue entre $+30$ et $-30 \mu A.cm^{-2}$ (Figure V. 15B). Les écarts pic à pic sont de l'ordre de $30 mV$. La charge mesurée par intégration du courant a permis d'estimer une valeur de concentration de surface en PDI de l'ordre de $1,2 \times 10^{-10} mol.cm^{-2}$, ce qui est une valeur faible comparée à celle obtenue à partir d'une solution contenant 100% de cation $dC_{12}PDI$ (i.e. $20 \times 10^{-10} mol.cm^{-2}$).

L'augmentation du pourcentage de diluant dans les solutions de fonctionnalisation mène à une passivation rapide de l'électrode, atteinte en un seul cycle pour une solution contenant 60% du composé dC₁₂Br. Aucun motif PDI n'est alors détecté par voie électrochimique.

La structure des motifs immobilisés implique qu'il est seulement possible de greffer sur le groupement C₁₂PDI et non sur le diluant bromé. Il se formerait donc une couche bloquante autour des PDI immobilisés ce qui entraînerait une perte d'électroactivité. Des analyses complémentaires sont cependant nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Des mesures par XPS via la technique du « ion etching »²⁴⁷ permettraient notamment de quantifier les proportions PDI/Br le long de l'épaisseur du film.

La proportion de PDI dans les dépôts chute très rapidement lorsque le pourcentage de diluant augmente dans la solution de dépôt. Ce phénomène, observé également dans le cadre des monocouches, a pu être très atténué en changeant la technique d'électroréduction (i.e. voltampérométrie cyclique vs chronoampérométrie). Le paragraphe suivant est donc centré sur la réduction des diazoniums par imposition d'un potentiel de -0,4 V, autorisant la croissance de multicouches.

2. Électroréduction par chronoampérométrie

a. Caractérisation électrochimique des dépôts

La Figure V. 16A présente les analyses de surfaces modifiées en imposant un potentiel de -0,4 V durant 5 minutes dans une solution composée du binaire dC₁₂PDI/dC₁₂Br, pour un pourcentage en dérivé PDI allant de 20% à 100%. La Figure V. 16B présente l'évolution de la concentration de surface en PDI immobilisé en fonction du pourcentage en cations dC₁₂PDI en solution pour deux durées d'imposition du potentiel.

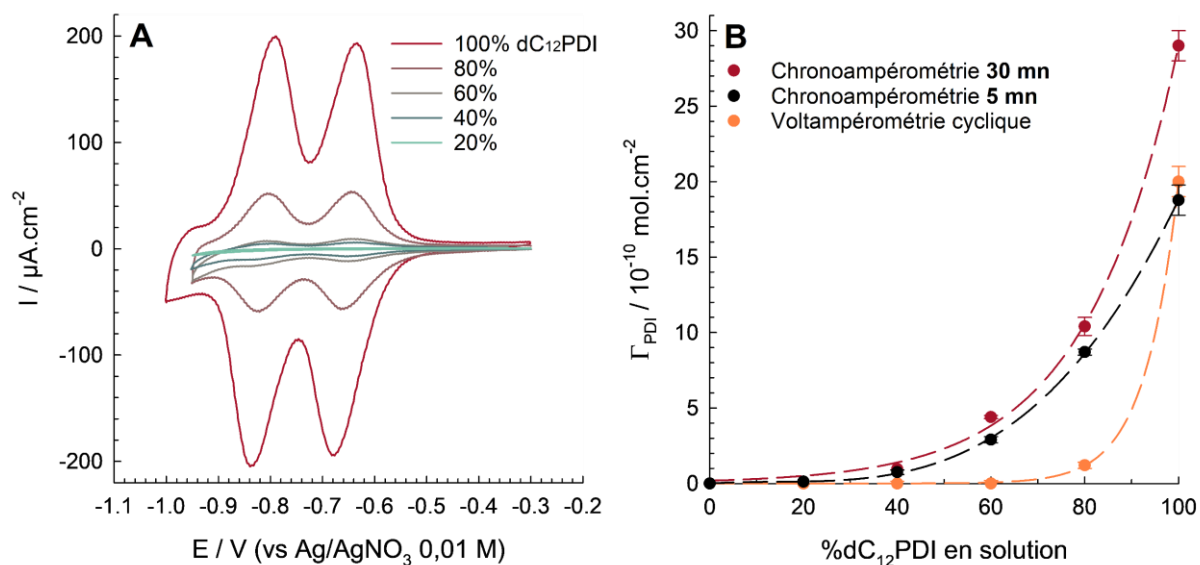


Figure V. 16. A. Voltampérogrammes cycliques enregistés sur des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ([dC₁₂PDI] + [dC₁₂Br] = 10⁻³ M, 5 × 10⁻³ M de tBuONO) réduits à -0,4 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. Analyse dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹. **B.** Évolution de la concentration de surface en PDI en fonction du pourcentage de diazonium dC₁₂PDI en solution. Les barres d'erreurs représentent un intervalle comprenant le résultat de trois mesures.

Comme attendu, la réponse électrochimique des matériaux présente deux pics de réduction pour des pourcentages de diazonium dC₁₂PDI allant de 100 à 40%. Les courants de pics décroissent rapidement avec le ratio dC₁₂PDI/dC₁₂Br. La quantité de C₁₂PDI immobilisés croît lorsque la proportion de cation dC₁₂PDI augmente mais, contrairement aux monocouches obtenues par chronoampérométrie, la représentation est très éloignée de la linéarité. On peut également noter une perte quasi totale de la signature électrochimique des motifs PDI pour des niveaux de dilution supérieurs à 60%.

Par ailleurs, contrairement aux monocouches déposées à 0 V, la variation du temps de greffage permet également de moduler la quantité de motifs immobilisés.

b. Caractérisation spectroélectrochimique

Les réponses spectroélectrochimiques d'une multicouche et d'une monocouche C₁₂PDI sur carbone vitreux sont présentés respectivement sur la Figure V. 17A et la Figure V. 17B. Les coupes 2D, extraites en se plaçant à -0,95 V, sont comparées sur la Figure V. 17C.

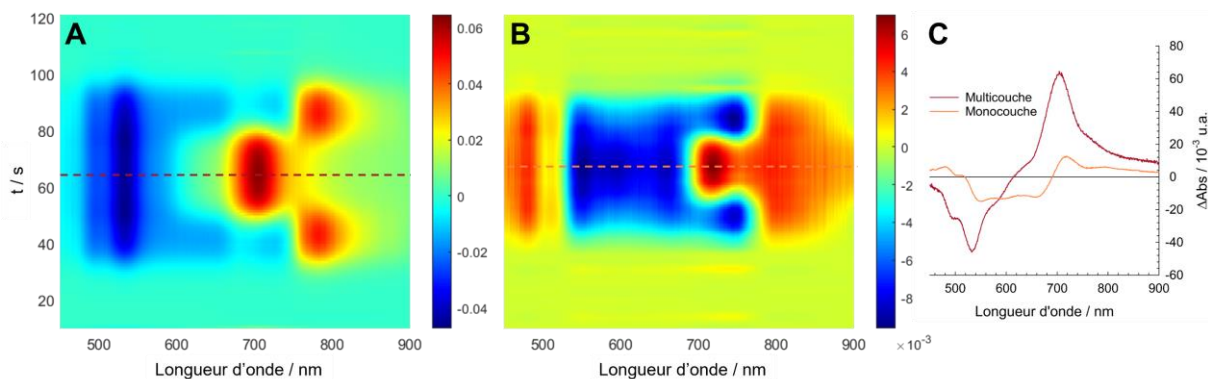


Figure V. 17. A. Voltabsorptogramme enregistré durant une voltampérométrie cyclique à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (dans CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$) sur une électrode carbone modifiée par une multicouche de C_{12}PDI de concentration surfacique égale à $18,5 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (déposée par chronoampérométrie à $-0,4 \text{ V}$ durant 5 min dans une solution de $d\text{C}_{12}\text{PDI}$ 10^{-3}M , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$, CH_2Cl_2). B. Analyse analogue d'une monocouche de C_{12}PDI de concentration surfacique égale à $2,3 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (déposée par chronoampérométrie à 0 V durant 5 min dans une solution de $d\text{C}_{12}\text{PDI}$ 10^{-3}M , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ $0,1 \text{ M}$, CH_2Cl_2). C. Coupes 2D extraites des voltabsorptogrammes A et B sur la ligne en pointillés.

La couche C_{12}PDI épaisse présente des caractéristiques spectroscopiques très différentes de celles enregistrées sur une monocouche. Un déplacement hypsochrome de 529 à 545 nm est observable pour l'espèce neutre et de 704 à 719 nm pour le dianion. La bande caractéristique de la présence du monoanion semble subir un déplacement bathochrome, de 780 nm à 800 nm . Cette différence peut être causée par la présence de la bande large d'absorption observée entre 520 et 780 nm dans le cas d'une monocouche, qui conduit à un chevauchement des bandes attribuées au PDI^0 , $\text{PDI}^{\bullet-}$ et PDI^{2-} .

La Figure V. 18 présente l'évolution de la coupe 2D extraite à $-0,95 \text{ V}$ en fonction de la dilution des multicouches.

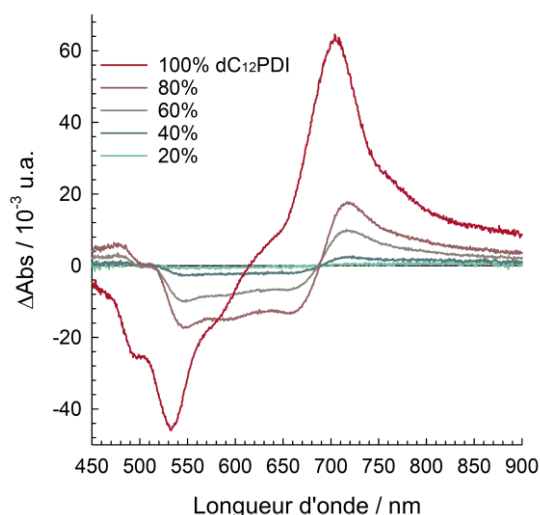


Figure V. 18. Coupes 2D extraites de voltabsorptogrammes enregistrés sur des électrodes de carbone vitreux modifiées par $d\text{C}_{12}\text{PDI}$ et $d\text{C}_{12}\text{Br}$ ($[d\text{C}_{12}\text{PDI}] + [d\text{C}_{12}\text{Br}] = 10^{-3} \text{ M}$, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $t\text{BuONO}$) réduits à $-0,4 \text{ V}$ durant 5 min , en fonction du pourcentage de $d\text{C}_{12}\text{PDI}$ en solution.

La réponse spectroélectrochimique du PDI dépend considérablement de l'épaisseur de la couche. Dès l'introduction de 20% de cations $d\text{C}_{12}\text{Br}$ dans la solution, le signal optique diminue

fortement et la forme du spectre redevient semblable à celle observée pour une monocouche déposée sur carbone. Ce changement est cohérent avec le dépôt de films plus fins et dilués, dans lesquels une plus grande proportion de motifs C₁₂PDI est capable d'interagir avec la surface de l'électrode carbone vitreux. Il est donc difficile de comparer l'évolution de la concentration surfacique en PDI avec l'évolution de la variation d'absorption des espèces immobilisées en sachant qu'elles ne sont pas sujettes aux mêmes interactions. Il est également à noter que les signatures spectroélectrochimiques des couches "épaisses" sur carbone sont voisines de celles observées sur or (voir page 156, Figure V. 13).

Au bilan, l'étude des monocouches C₁₂PDI/C₁₂Br a permis de montrer que le greffage sur or permettait d'améliorer la résolution des signaux de chaque espèce en limitant les phénomènes responsables d'un étalement des bandes. Dans ce but, des multicouches ont été élaborées sur or par électroréduction à -0,4 V du binaire de diazonium dC₁₂PDI/dC₁₂Br.

c. Dépôt de multicouches mixtes sur or

Les résultats des analyses par spectroélectrochimie de couches mixtes C₁₂PDI/C₁₂Br élaborées sur or sont présentés en Figure V. 19.

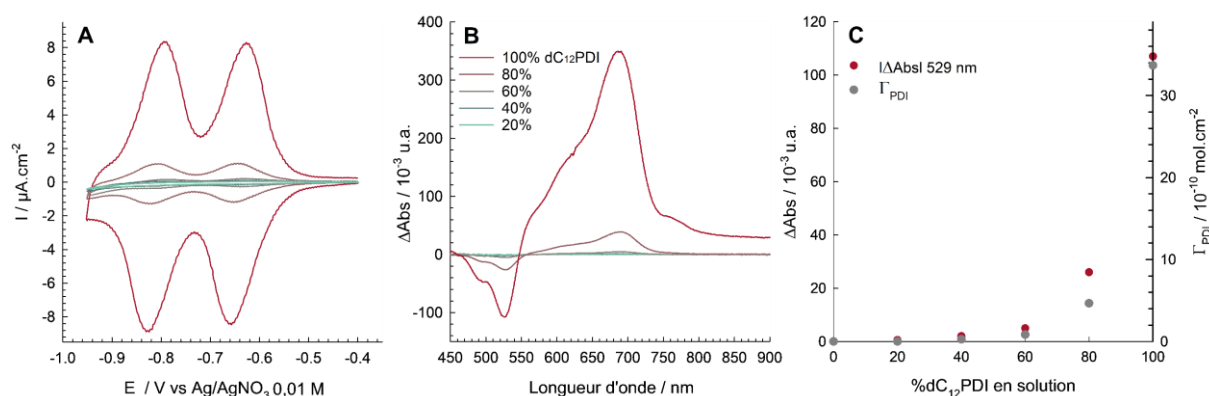


Figure V. 19. A. Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des électrodes d'or fonctionnalisées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ([dC₁₂PDI] + [dC₁₂Br] = 10⁻³ M, 5 × 10⁻³ M de tBuONO) réduits à -0,4 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. Analyse dans CH₂Cl₂, nBu₄NPF₆ 0,1 M à 100 mV.s⁻¹. B. Coupes 2D extraites (à -0,95 V) de voltabsorptogrammes enregistrés sur les électrodes d'or modifiées par dC₁₂PDI et dC₁₂Br ([dC₁₂PDI] + [dC₁₂Br] = 10⁻³ M, 5 × 10⁻³ M de tBuONO) réduits à -0,4 V durant 5 min, en fonction du pourcentage de dC₁₂PDI en solution. C. Évolution de l'absorption maximale à 529 nm et de la concentration de surface en PDI en fonction du pourcentage de diazonium dC₁₂PDI en solution.

La réduction du PDI en radical anion est localisée à -0,64 V et celle du radical anion en dianion à -0,81 V. Pour une couche obtenue par utilisation seule de cations dC₁₂PDI, la quantité immobilisée est égale à 34 × 10⁻¹⁰ mol.cm⁻² et l'écart pic à pic est inférieur à 30 mV, ce qui s'avère faible pour un dépôt caractérisé par une concentration de surface appartenant à cet ordre de grandeur.

Diminuer le ratio dC₁₂PDI/dC₁₂Br en solution mène à une décroissance rapide du courant et donc à une baisse des quantités PDI greffées. Pour 20% de cations dC₁₂Br, la quantité

immobilisée chute à $4,7 \times 10^{-10}$ mol.cm⁻² (7,2 fois moins qu'un dépôt de dC₁₂PDI seul). L'écart pic à pic est dans ce cas inférieur à 20 mV, le dépôt est de fait peu épais, en accord avec un arrêt de la croissance provoqué par l'insertion de motifs C₁₂Br.

Les mesures spectroélectrochimiques montrent que les variations d'absorbance caractéristiques de PDI⁰, PDI^{•-} et PDI²⁻ chutent drastiquement lors de la dilution sur la surface. Les profils des bandes sont bien résolus et conservés et ce, quel que soit le ratio PDI/Br. L'évolution de la variation d'absorbance de la bande du PDI⁰ (*i.e.* 529 nm) concorde avec l'évolution de la concentration de surface.

La structure des bandes est bien résolue et conservée pour tous les pourcentages de dilution utilisés. Le greffage de couches successives par attaque radicalaire ne semble donc pas dégrader le cœur conjugué des espèces. De plus l'évolution de l'intensité d'absorption de la bande du PDI⁰ concorde avec l'évolution de la concentration de surface calculée grâce aux voltampérogrammes cycliques.

Il semble donc possible de faire croître des multicouches aux proportions contrôlées tout en conservant intactes les fonctionnalités immobilisées. Comme pour les monocouches, cela ne semble pas dépendre du substrat.

IV. Bilan

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que l'utilisation de deux cations présentant un espaceur entre fonctionnalité et groupement aryldiazonium permet d'homogénéiser les potentiels de réduction. Cet effet s'est montré bénéfique lors de la co-réduction des diazoniums dC₁₂Br et dC₁₂PDI par imposition d'un potentiel de 0 V puisqu'il a ainsi été possible d'élaborer des monocouches mixtes dont les proportions de motifs greffés C₁₂PDI/C₁₂Br sont proches des proportions de diazonium utilisées en solution. Cette observation a été validée par des résultats convergents obtenus lors d'analyses systématiques fines des films par voltampérométrie cyclique, XPS et spectroélectrochimie.

Des couches mixtes plus épaisses ont également été élaborées par imposition d'un potentiel de -0,4 V, le contrôle est cependant moins bon que dans le cas de monocouches. Les multicouches mixtes ont permis de mettre en évidence une variation, fonction de l'épaisseur du dépôt, des propriétés spectrales des PDI immobilisés. Le cation dC₁₂PDI permet donc d'envisager l'élaboration de surfaces multifonctionnelles de composition contrôlée et d'épaisseur modulable.

En dépit d'une réponse électrochimique similaire sur carbone vitreux et sur or, les études spectroélectrochimiques ont montré que les réponses optiques dépendaient de la nature d'électrode et de l'épaisseur de la couche. Plusieurs hypothèses ont été envisagées mais ces résultats préliminaires ne suffisent pas à mettre en avant une hypothèse plutôt qu'une autre.

Pour conclure, l'objectif initial a été atteint : il est possible de préparer des couches mixtes stables, contrôlées et reproductibles par réduction d'un mélange contenant les cations dC₁₂PDI et dC₁₂Br.

Conclusion générale

Ce travail de thèse visait l'élaboration contrôlée de monocouches mixtes par co-réduction de binaires de diazoniums.

L'étude d'un premier diazonium dérivé du ferrocène (généralisé in-situ à partir de la forme aniline) a permis de montrer que l'utilisation de composés comportant une longue chaîne aliphatique (n-dodecylique) permettait d'auto-limiter la croissance des films au stade de la monocouche. Ce phénomène semble reposer sur l'impossibilité d'opérer un transfert électronique entre la surface de l'électrode et les espèces en solution après le dépôt d'une seule couche. Les diazoniums en solution ne sont donc plus réduits, les radicaux ne sont plus générés et la croissance s'arrête. En plus d'être contrôlées en épaisseur, les couches fines obtenues par cette méthodologie, qui a été validée sur carbone vitreux, sur PFF et sur or, présentent également une stabilité bien plus importante que celles obtenues par auto-assemblage de dérivés thiolés sur surface d'or.

Une fois son efficacité établie vis-à-vis du contrôle de la croissance du film au stade de la monocouche, ce diazonium dérivé du ferrocène a été co-réduit avec d'autres cations diazonium comportant eux aussi une chaîne aliphatique de 12 méthylènes. Ces diluants innocents, l'un purement aliphatique et l'autre présentant un brome terminal ont permis, associés au diazonium à fonctionnalité ferrocène, l'obtention de couches mixtes à composition contrôlable. Les analyses par XPS ont cependant permis de nuancer ces propos et laissent penser qu'une réaction redox entre les entités ferrocène et les groupements aryldiazonium des diluants serait possible.

À la suite de cela, un nouveau dérivé, à fonctionnalité perylène-diimide tétrachloré (PDI), inoxydable par une fonction aryldiazonium, a donc été synthétisé puis greffé sur surface. Ce dérivé a permis l'élaboration de monocouches reproductibles. Le comportement électrochimique de ce cation diazonium a également permis, en imposant des valeurs spécifiques de potentiel, de faire croître des couches de concentration surfacique supérieure à celle observée classiquement lors de la réduction de diazoniums.

Des mono- et multicouches diluées ont par la suite été formées par co-réduction en présence du diluant bromé. Les monocouches obtenues par imposition d'un potentiel de 0 V ont conduit à une relation quasi-linéaire entre la composition en PDI de la couche mixte et la composition du mélange de diazoniums de départ. Les résultats concordants obtenus par trois méthodes de caractérisation (voltampérométrie cyclique, XPS et spectroscopie d'absorption) montrent que des couches bi-composantes stables, reproductibles, d'épaisseur et de composition contrôlées ont bien été obtenues par réduction d'un mélange de deux diazoniums.

Les études présentées dans ce manuscrit ouvrent la voie à l'élaboration de monocouches mixtes dont les propriétés sont facilement modulables. Maintenant que le concept est validé

avec la formation de couches mixtes monofonctionnelles constituées d'espèces d'intérêt diluées par des entités inertes, des perspectives concernant le développement de surfaces bifonctionnelles où les deux espèces d'intérêt co-immobilisées pourront interagir sans lien covalent, sont envisageables.

6

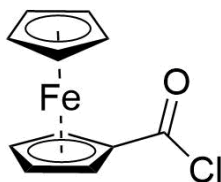
Chapitre VI : Matériels & Méthodes

I. Protocoles de synthèse et caractérisation des composés

1. Synthèse des molécules

a. N-aminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (**aC₁₂Fc**)

- Chlorure de ferrocène-carbonyl (**2**)

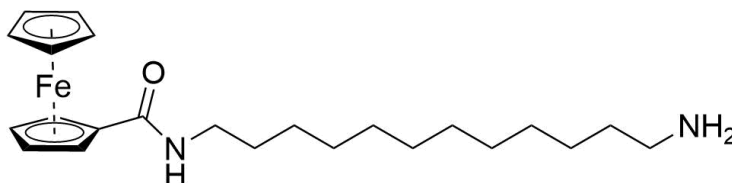


650 mg d'acide ferrocène-carboxylique (2,83 mmol – 1 éq) et 1,8 g de chlorure d'oxalyde (1,24 mL - 5 éq) sont dissout dans 80 mL de dichlorométhane. Après solubilisation, quatre gouttes de DMF sont ajoutées au mélange puis celui-ci est laissé sous agitation à température ambiante pour 1h. Le dichlorométhane ainsi que le DMF et l'excès de chlorure d'oxalyde sont ensuite évaporés. Le produit est obtenu quantitativement sous la forme d'un solide rouge. Il est utilisé par la suite sans purification supplémentaire.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 4,34 ppm (s, 5H), 4,64 ppm (t, J = 1,8 Hz, 2H), 4,92 ppm (t, J = 1,5 Hz, 2H).

MS (EI) : 248 (M^{•+}), calculée pour C₁₁H₉ClFeO : 247,97.

- N-ferrocène-carbonyl-1,12-diaminododecane (**4**)

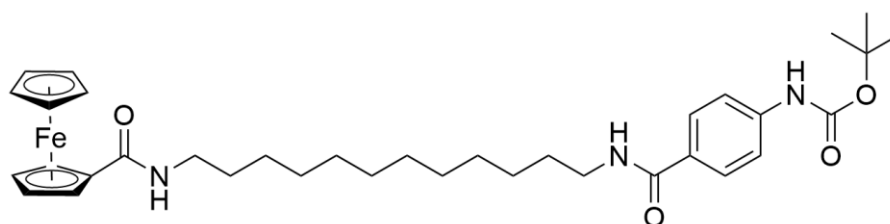


1,2 g de 1,12-dodecyl-diamine (6 mmol – 3 éq) sont dissout dans 20 mL de dioxane. 80 mg de NaOH (2 mmol – 1 éq) en solution dans 20 mL d'eau ainsi que 497 mg de chlorure de ferrocène-carbonyl (2 mmol – 1 éq) en solution dans 20 mL de dioxane sont ajoutés lentement. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 12h. Le produit est extrait dans du chloroforme et lavé à l'eau. Il est ensuite purifié sur colonne chromatographique en utilisant du CHCl₃:MeOH 98:2 jusqu'à ce que la première fraction orange soit éliminée puis 8:2 pour récupérer la seconde fraction orange. 420 mg de produit sont récupérés sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 53%.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 1,19 - 1,65 ppm (m, 20H), 2,73 ppm (m, 2H), 3,36 ppm (q, J = 6,3 Hz, 2H), 4,19 ppm (s, 5H), 4,33 ppm (t, J = 1,8 Hz, 2H), 4,65 ppm (t, J = 1,8 Hz, 2H), 5,71 ppm (s, 1H).

MS (MALDI-TOF, DIT) : 412,2 (M^{•+}), calculée pour C₂₃H₃₆FeN₂O : 412,22.

- N-aminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (3)

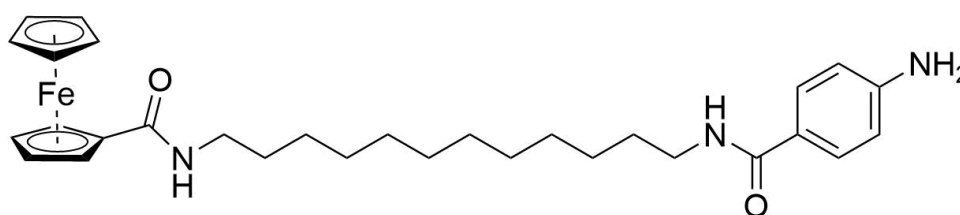


Sous atmosphère inerte, 400 mg de N-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (0,97 mmol - 1 éq), 214,6 mg de Boc-4-Abz-OH (0,97 mmol - 1 éq), 178,7 mg de 1-hydroxybenzotriazole hydraté à 12% (1,16 mmol - 1,2 éq) et 198 μ L de N,N-diisopropyléthylamine (1,13 mmol - 1,2 éq) sont dissout dans 50 mL d'un mélange 1:1 de THF/DMF à 0°C. 405 mg de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetraméthyluronium hexafluorophosphate (1,07 mmol - 1,1 éq) dissout dans 20 mL de DMF sont ensuite ajoutés lentement et à 0°C. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pour une nuit et est ensuite versé dans de l'acide chlorhydrique à 5% en masse. Le produit est extrait par du chloroforme et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, il est ensuite purifié par colonne chromatographique avec CHCl₃ puis CHCl₃:MeOH 98:2. 330 mg d'un solide ocre sont obtenus avec un rendement de 55%.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 1,23 – 1,42 ppm (m, 18H), 1,52 ppm (s, 9H), 3,36 ppm (q, J = 6,3 Hz, 2H), 3,43 ppm (q, J = 6,9 Hz, 2H), 4,19 ppm (s, 5H), 4,32 ppm (s, 2H), 4,65 ppm (s, 2H), 5,70 ppm (s, 1H), 6,06 ppm (s, 1H), 6,72 ppm (s, 1H), 7,42 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,70 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H).

MS (MALDI-TOF, DIT) : 587,1 (M⁺⁺), calculée pour C₃₄H₄₉FeN₃O₂ : 587,32.

- Cible aC₁₂Fc



300 mg de N-Bocaminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (0,47 mmol) sont placés dans un ballon de 10 mL. 3 mL d'acide trifluoroacétique sont ensuite ajoutés lentement sous agitation à 0°C. Le mélange est ainsi laissé sous agitation pendant 30 mn à température ambiante. 100 mL d'eau sont ensuite ajoutés et du K₂CO₃ est utilisé pour neutraliser l'acide. Le produit est ensuite extrait avec CHCl₃ et passé sur colonne chromatographique avec un mélange CHCl₃/MeOH 9:1. On obtient 190 mg d'un solide orange avec un rendement de 73%.

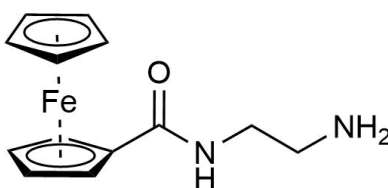
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 1,18 – 1,44 ppm (m, 20H), 3,30 – 3,47 ppm (m, 4H), 3,92 ppm (s, 2H), 4,21 ppm (s, 5H), 4,34 ppm (s, 2H), 4,66 ppm (s, 2H), 5,67 (s, 1H), 5,95 (s, 1H), 6,66 ppm (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,59 ppm (d, J = 8,4 Hz, 2H).

RMN¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ = 27,00 ppm, 27,01 ppm, 29,28 ppm, 29,34 ppm, 29,46 ppm, 29,49 ppm, 29,53 ppm, 29,8 ppm, 30,0 ppm, 39,7 ppm, 40,0 ppm, 68,2 ppm, 69,7 ppm, 70,3 ppm, 76,5 ppm, 114,1 ppm, 124,1 ppm, 128,6 ppm, 149,8 ppm, 167,4 ppm, 170,3 ppm.

MS (MALDI-TOF, DCTB) : 531,3 (M⁺), calculée pour C₃₀H₄₁FeN₃O₂ : 531,25.

b. N-aminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,2-diaminoethane (**aC₂Fc**)

- N-ferrocèncarbonyl-1,2-diaminoethane (**5**)

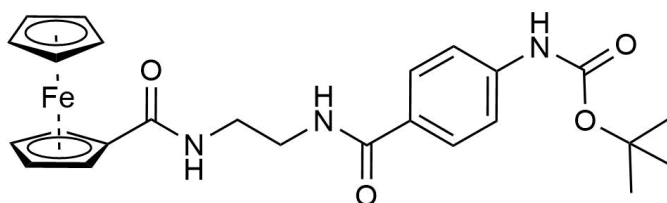


1,2 g d'éthylène diamine (20,1 mmol – 10 éq) sont dissout dans 20 mL de CH₂Cl₂. 500 mg de chlorure de ferrocèncarbonyle (2 mmol – 1 éq) sont dissout à part dans 30 mL de CH₂Cl₂. Cette solution est ensuite ajoutée à la précédente, avec une ampoule à addition, goutte à goutte sur 30 minutes. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. La phase organique est ensuite lavée par 2 fois 80 mL de KOH à 10% en masse et séchée sur MgSO₄. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne avec un mélange CH₂Cl₂/MeOH 9:1 puis 8:2 après élimination de la première fraction. On collecte 391 mg d'un solide orange avec un rendement de 71%.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,94 ppm (s, 2H), 4,76 ppm (s, 2H), 4,30 ppm (s, 2H), 4,18 ppm (s, 5H), 3,45 ppm (s, 4H), 2,93 ppm (s, 2H).

MS (EI) : 272,3 (M⁺), calculée pour C₁₃H₁₆FeN₂O : 272,06.

- N-Bocaminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,2-diaminoethane (**6**)



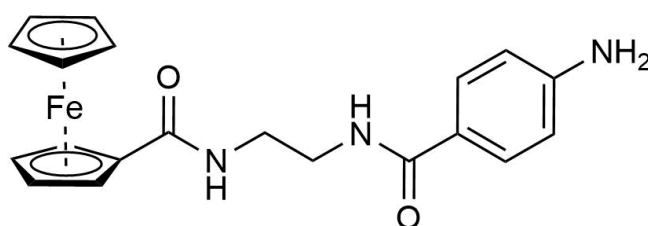
261,6 mg de Boc-4-Abz-OH (1,10 mmol – 1 éq), 169,3 mg de 1-hydroxybenzotriazole hydraté à 12% (1,10 mmol – 1 éq), 385 µL de N,N-diisopropyléthylamine (2,20 mmol – 2 éq) et 354 mg de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetraméthyluronium hexafluorophosphate (1,10 mmol – 1 éq) sont dissout dans 60 mL de CH₂Cl₂. Après une heure d'agitation à température ambiante,

300 mg de N-ferrocénecarbonyl-1,2-diaminoethane (1,10 mmol – 1 éq) sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pour 48h supplémentaires. Le brut réactionnel est ensuite lavé par 3 fois 80 mL de HCl 5% en masse et séché sur MgSO₄. Les 553 mg de solide orange obtenus ($\eta = 102\%$) sont ensuite utilisés sans purification supplémentaire.

RMN¹H (300 MHz, DMSO-d₆) $\delta = 8,72$ ppm (s, 1H), 6,88 ppm (d, J = 9 Hz, 2H), 6,62 ppm (d, J = 9 Hz, 2H), 3,87 ppm (t, J = 1,8 Hz, 2H), 3,44 ppm (t, J = 1,8 Hz, 2H), 3,22 ppm (s, 5H), 1,60 ppm (m, 4H), 0,58 ppm (s, 9H).

MS (EI) : 491,22 (M⁺), calculée pour C₂₅H₂₉FeN₃O₄ : 491,15.

• Cible **aC₂Fc**



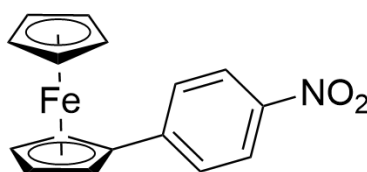
300 mg de N-Bocaminobenzoyl-N'-ferrocenecarbonyl-1,2-diaminoethane (0,61 mmol) sont placés dans un ballon de 10 mL. 5 mL d'acide trifluoroacétique sont ensuite ajoutés lentement sous agitation à 0°C. Le mélange est ainsi laissé sous agitation pendant 30 min à température ambiante. 100 mL d'eau sont ensuite ajoutés et du K₂CO₃ est utilisé pour neutraliser l'acide. Le produit est par la suite extrait par CHCl₃ et passé sur colonne chromatographique avec un mélange CHCl₃/MeOH 4%. On obtient 110 mg d'un solide orange avec un rendement de 46%.

RMN¹H (300 MHz, CD₃OD) $\delta = 7,64$ ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,64 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 4,78 ppm (7, J = 2,1 Hz, 2H), 4,39 ppm (d, J = 2,1 Hz, 2H), 4,13 ppm (s, 5H), 3,54 ppm (m, 4H).

MS (MALDI-TOF, DCTB) : 391,1 (M⁺), calculée pour C₂₀H₂₁FeN₃O₂ : 391,10.

c. 4-ferrocénylaniline (**aC₀Fc**)

• 4-nitrophénylferrocène (**10**)

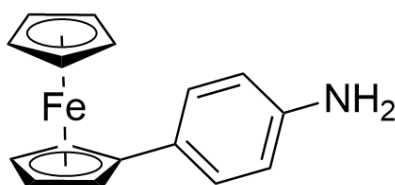


De la 4-Nitroaniline (14 g - 100 mmol – 2 éq), 30 mL d'eau et 30 mL d'acide chlorhydrique concentré sont mélangés ensemble et refroidis à 0-5°C. Une solution de nitrite de sodium (7 g - 100 mmol - 2 éq) dans 10 mL d'eau est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Une fois

l'addition terminée, la solution est agitée pendant 30 min et maintenue à moins de 5°C pendant cette période. Le ferrocène (9,5 g - 50 mmol – 1 éq) et 1 g de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (2,74 mmol – 0,05 éq) sont ajoutés à 100 mL d'éther éthylique et refroidis à 0-5°C. La solution de sel de diazonium préparée ci-dessus est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est agité pendant 5h supplémentaires à température ambiante. Le mélange est concentré par évaporation rotative et le résidu est lavé à l'eau. Le produit brut résiduel est recristallisé dans l'éther de pétrole (90-120°C) pour donner du 4-nitrophénylferrocène sous forme d'un solide violet (13,5 g, 70%).

RMN¹H (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 8.2 ppm (d, 2H), 7.5 ppm (d, 2H), 4.7 ppm (s, 2H), 4.5 ppm (s, 2H), 4.03 ppm (s, 5H).

• Cible **aC₀Fc**

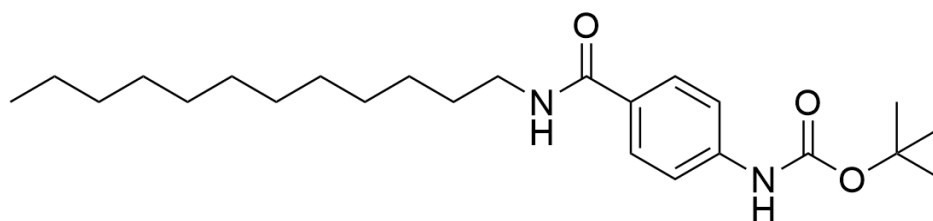


A un mélange agité de 4-nitrophénylferrocène (2 g - 7 mmol 1 éq) dans 25 mL d'acide chlorhydrique concentré et 40 mL d'éthanol, on ajoute de l'étain (granulé - 4,5 g - 40 mmol – 5,7 éq). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, 200 mL d'eau et du NaOH sont ajoutés pour ajuster le pH à 14 avant filtration. Le filtrat est extrait avec du CH₂Cl₂ et séché (Na₂SO₄). Le solvant est éliminé par évaporation rotative. Le produit brut est recristallisé dans l'éther de pétrole pour donner la 4-ferrocénylaniline sous forme de solide rouge-orange (1,4 g, 76%).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.3 ppm (d, 2H, C₆H₄), 7.65 ppm (d, 2H), 4.5 ppm (s, 2H), 4.2 ppm (s, 2H), 4.0 ppm (s, 5H), 3.4 ppm (s, 2H).

d. 4-(dodecylcarbamoyl)benzenediazonium (dC₁₂)

• tert-butyl (4-(dodecylcarbamoyl)phenyl)carbamate (**7**)



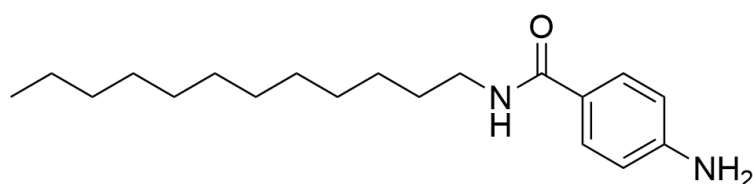
Sous atmosphère inerte, 200 mg de dodecylamine (1,08 mmol - 1 éq), 239 mg de Boc-4-Abz-OH (1,08 mmol – 1 éq), 199 mg de 1-hydroxybenzotriazole hydraté à 12% (1,29 mmol – 1,2 éq) et 220 µL de N,N-diisopropyléthylamine (1,29 mmol – 1,2 éq) sont dissout dans 50 mL

d'un mélange 1:1 de THF/DMF à 0°C. 450 mg de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate (1,19 mmol – 1,1 éq) dissout dans 20 mL de DMF sont ensuite ajoutés lentement à la première solution (toujours à 0°C). Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pour une nuit. Le brut est versé dans de l'acide chlorhydrique à 5% en masse et le produit est extrait par du chloroforme.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 0,88 ppm (t, J = 6,6 Hz, 3H), 1,2 – 1,39 ppm (m, 20H), 3,43 ppm (q, J = 6,3 Hz, 2H), 6,00 ppm (s, 1H), 6,60 ppm (s, 1H), 7,42 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,70 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H).

MS (EI) : 360,26 (M⁺), calculée pour C₂₃H₄₀N₂O₂ : 360,31.

• 4-amino-N-dodecylbenzamide (aC₁₂)

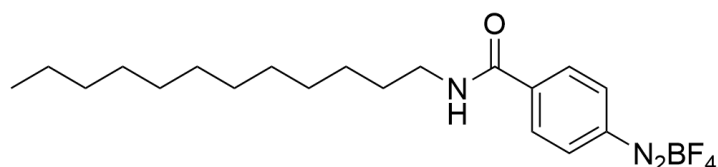


200 mg de N-dodecyl-4-pivalamidobenzamide (0,66 mmol) sont placés dans un ballon de 25 mL. On y ajoute lentement 3 mL d'acide trifluoroacétique sous agitation et à 0°C. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 mn. 100 mL d'eau sont ensuite ajoutés et du K₂CO₃ est utilisé pour neutraliser l'acide. Le produit est ensuite extrait avec CHCl₃ et passé sur colonne chromatographique avec un mélange CHCl₃/EtOAc 1:1. On obtient 90 mg d'un solide blanc avec un rendement de 58%.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 0,87 ppm (t, J = 6,9 Hz, 3H), 1,18 – 1,41 ppm (m, 20H), 3,41 ppm (q, J = 6,6 Hz), 3,92 ppm (s, 2H), 5,91 ppm (s, 1H), 6,66 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,59 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H).

MS (EI) : 304,2 (M⁺), calculée pour C₁₉H₃₂N₂O : 304,25.

• Cible dC₁₂



Sous conditions inertes, le composé aC₁₂ (300 mg - 1 mmol - 1 éq) est solubilisé dans 7,5 mL de CH₂Cl₂, la solution est ensuite refroidie à -15°C. Du BF₃Et₂O (183 µL - 1,5 mmol - 1,5 éq), préalablement refroidi à -15°C, est ajouté à la solution. Du tBuONO (140,62 µL - 1,18 mmol - 1,2 éq) est dilué dans 5 mL de dichlorométhane, puis ajouté pendant 10 minutes au milieu

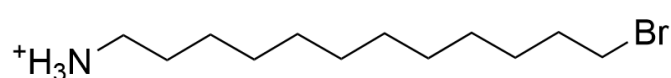
réactionnel, maintenu à -15°C . Le tout est laissé réagir à -15°C pour 10 minutes, puis à 5°C pour 20 minutes.

50 mL de pentane froid sont ajoutés au mélange réactionnel pour précipiter le sel de diazonium formé. Le composé dC_{12} est alors récupéré par filtration sous-vide sous forme d'un solide jaune pâle puis lavé par du CH_2Cl_2 (322 mg, 85%).

RMN^1H (300MHz, DMF- d_7): $\delta = 9,03$ ppm (d, 2H) 8,46 ppm (d, 2H), 3,40 ppm (q, 2H), 1,61 ppm (m, 2H), 1,45-1,15 ppm (m, 18H), 0,86 ppm (t, 3H).

e. 4-((12-bromododecyl)carbamoyl)benzenediazonium (dC_{12}Br)

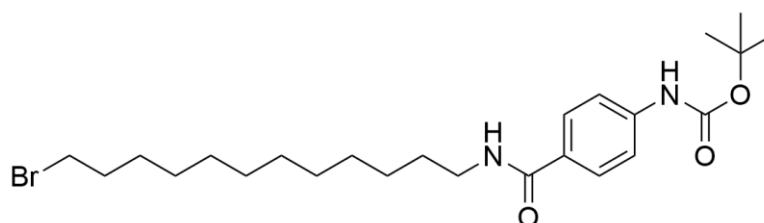
- 12-bromododecan-1-aminium (**8**)



On introduit 500 mg de 1-aminododécanol (2,49 mmol) dans 10 ml de HBr. La solution est chauffée à reflux sous agitation pendant 18h. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré sur Büchner et le solide résultant est lavé à l'eau. Après séchage, on obtient une masse de 700 mg d'un solide gris argenté avec un rendement de 81%.

RMN^1H (300 MHz, CD_3OD) : $\delta = 3,47$ ppm (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 2,91 ppm (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,84 ppm (m, 2H), 1,66 ppm (m, 2H), 1,47-1,32 ppm (m, 16H).

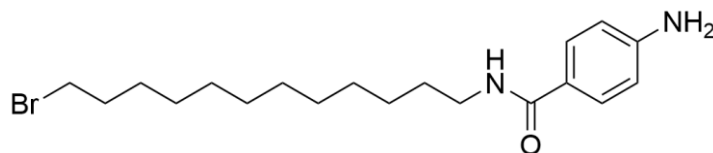
- tert-butyl (4-((12-bromododecyl)carbamoyl)phenyl)carbamate (**9**)



Dans 60 mL de CH_2Cl_2 sont dissout 344 mg de Boc-4-Abz-OH (1,45 mmol – 1 éq), 606 μL de triéthylamine (4,35 mmol – 3 éq), 196 mg de 1-hydroxybenzotriazole hydraté à 12% (1,45 mmol – 1 éq) et 550 mg de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate (1,45 mmol – 1 éq). Le mélange est laissé une heure sous agitation à température ambiante puis 500 mg de 12-bromododecan-1-aminium (1,45 mmol – 1 éq) sont ajoutés. Après deux jours sous agitation à température ambiante, le précipité est récupéré sur Büchner. Le produit est ensuite purifié par colonne chromatographique avec un mélange DCM/MeOH 3%. 190 mg de produit sont récupérés sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 27%.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7,7 ppm (d, J = 11,6 Hz, 2H), 7,42 ppm (d, J = 11,6 Hz, 2H), 6,6 ppm (s, 1H), 6,01 ppm (s, 1H), 3,43 ppm (q, 2H), 3,4 ppm (t, 2H), 1,85 ppm (quint, J = 9,2 Hz, 2H), 1,61 ppm (quint, 2H), 1,52 ppm (s, 9H), 1,44-1,27 ppm (m, 16H).

• 4-amino-N-(12-bromododecyl)benzamide (**aC₁₂Br**)

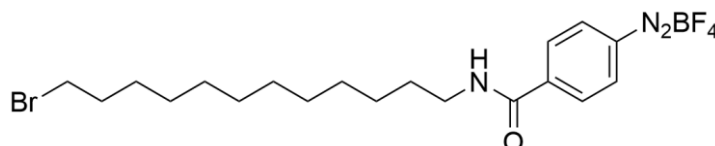


100 mg de 4-amino-N-(12-bromododecyl)benzamide (0,2 mmol) sont dissout dans 5 mL d'acide trifluoroacétique à 0°C. Le mélange est laissé sous agitation 30 min, toujours à 0°C. L'acide est ensuite neutralisé par ajout de K₂CO₃ en diluant au préalable le mélange dans 100 mL. Le produit est ensuite extrait par trois fois 50 mL de chloroforme et la phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est évaporé sous vide. On récupère 70 mg d'un solide blanc avec un rendement de 89%.

RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7,57 ppm (d, J = 9 Hz, 2H), 6,65 ppm (d, J = 9 Hz, 2H), 5,95 ppm (s, 1H), 3,95 ppm (s, 2H), 3,40 ppm (m, 4H), 1,85 ppm (q, J = 6 Hz, 2H), 1,57 ppm (m, 2H), 1,20-1,45 ppm (m, 16H).

HRMS (MALDI-TOF, DIT) : m/z = 383,2 (M^{•+}), calculé pour C₁₉H₃₁BrN₂O : 382,16.

• Cible **dC₁₂Br**



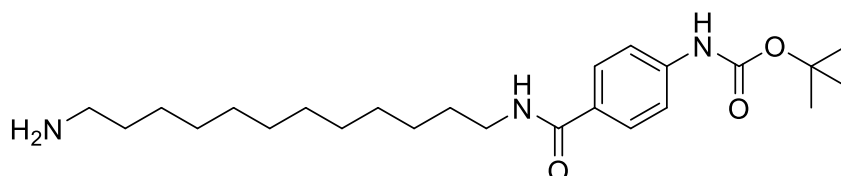
Sous conditions inertes, le composé aC₁₂Br (30 mg - 78,3 μ mol - 1 éq) est solubilisé dans 5 mL de CH₂Cl₂, la solution est ensuite refroidie à -15°C. Du BF₃Et₂O (14,5 μ L - 117,4 μ mol - 1,5 éq) préalablement refroidi à -15°C est ajouté à la solution. Du tBuONO (11,2 μ L - 93,9 μ mol - 1,2 éq) est dilué dans 5 mL de dichlorométhane, puis ajouté pendant 10 minutes au milieu réactionnel, maintenu à -15°C. Le tout est laissé réagir à -15°C pour 10 minutes, puis à 0°C pour 15 minutes.

15 mL de pentane froid sont ajoutés au mélange réactionnel pour précipiter le sel de diazonium formé. Le composé dC₁₂Br est alors récupéré par filtration sous-vide sous la forme d'un solide blanc puis lavé par du pentane froid (26 mg, 68%).

RMN¹H (300MHz, DMF-d₇): δ = 9,03 ppm (d, 2H) 8,46 ppm (d, 2H), 3,73 ppm (t, 2H), 1,80 ppm (m, 2H), 3,59 ppm (m, 2H), 1,80 ppm (m, 2H), 1,40-1,65 ppm (m, 16H).

f. N-((N'-1-hexylheptylamine)-3,4,9,10-perylene diimide)-N''-ferrocenecarbonyl-1,12-diaminododecane (aC₁₂PDI)

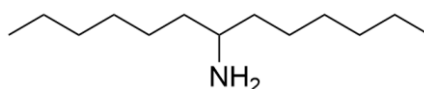
- tert-butyl (4-((12-aminododecyl)carbamoyl)phenyl)carbamate (**1**)



1 g de 1,12-dodecyl diamine (5 mmol – 1 éq), 1,18 g d'acide 4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-benzoïque (5 mmol – 1 éq), 809 mg de HOBt (6 mmol - 1,2 éq) et 1,02 mL de diisopropyléthylamine (774,1 mg – 6 mmol - 1,2 éq) sont dissout dans 250 mL d'un mélange 3:2 DMF:dioxane à 0°C. 100 mL d'une solution de HBTU (2,1 g - 5,5 mmol - 1,1 éq) sont ajoutés à la solution précédente goutte à goutte à 0°C. Le mélange est ensuite agité 72h à température ambiante. 250 mL d'une solution de K₂CO₃ à 5% en masse sont ensuite ajoutés et le précipité résultant est prélevé par filtration, lavé par K₂CO₃ 5% en masse puis de l'eau distillée. 1 g d'un solide blanc est récupéré (50%).

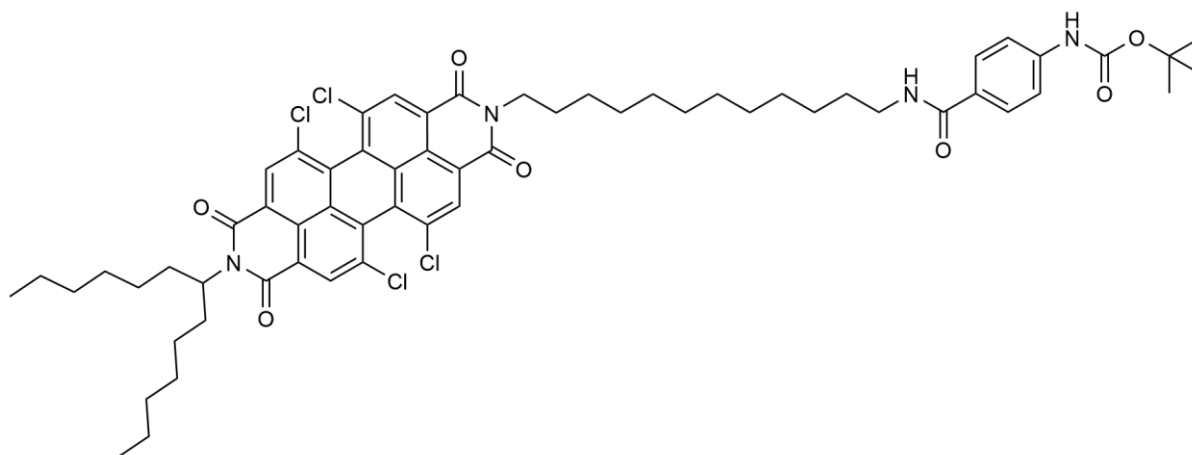
RMN¹H (300 MHz, CD₃OD): δ = 7,74 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,49 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 3,54 ppm (s, 1H), 3,07 ppm (s, 1H), 2,6 ppm (t, J = 7,2 Hz, 2H) 1,66 – 1,56 ppm (m, 4H), 1,53 ppm (s, 9H), 1,44 – 1,25 ppm (m, 16H).

- 1-hexylheptylamine (**11**)



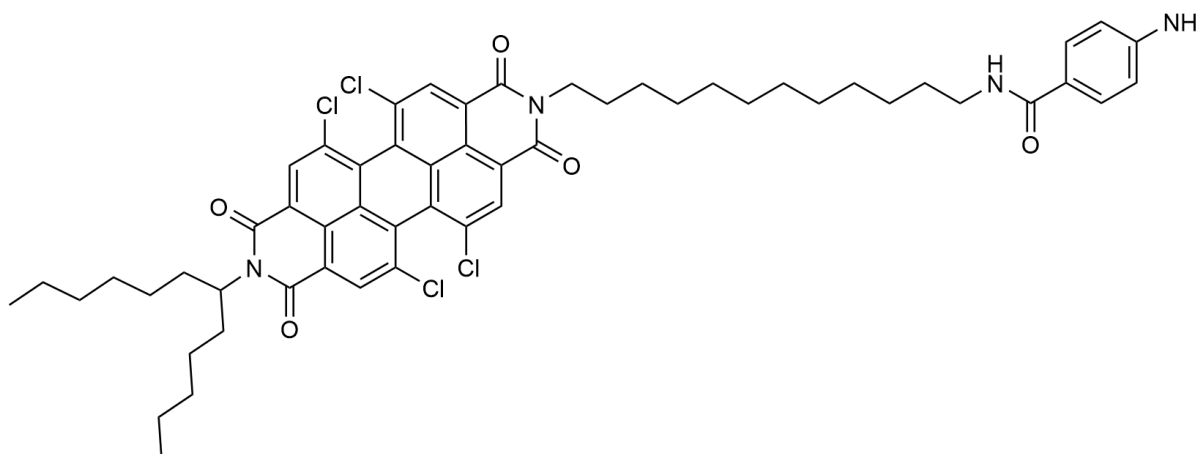
10 g de tridecan-7-one (50 mmol – 1 éq), 40 g d'acétate d'ammonium (518 mmol - 10,4 éq) et 2,25 g de NaBH₃CN (35 mmol - 0,7 éq) sont dissout dans 150 mL de méthanol et agités 48h sous atmosphère inerte. De l'acide chlorhydrique (37% en masse) est ensuite ajouté jusqu'à disparition complète du solide (pH < 10). Le brut est concentré sous pression réduite et dissout dans 500 mL d'eau. Après avoir atteint un pH de 10 en utilisant NaOH, le produit est extrait à l'aide de CHCl₃ (2 x 200 ml) et la phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée sous vide pour donner une huile incolore. La molécule est utilisée lors de l'étape suivante sans autre purification.

RMN¹H (300 MHz, CD₃OD) : δ = 2,66 ppm (q, 1H), 1,46 – 1,10 ppm (m, 20H), 0,96 – 0,79 ppm (m, 6H).

• Boc-aC₁₂PDI (12)

500 mg de dianhydride 1,6,7,12-tétrachloro-3,4,9,10-pérylene-tétracarboxylique (943,2 mmol – 1 éq) et 395,8 mg de tert-butyl (4-((12-aminododecyl)carbamoyl)phenyl)carbamate (943,2 mmol - 1 éq) sont dissout dans 25 mL de DMF et agités à 95°C pendant 48h. 220 mL de 1-hexylheptylamine sont ensuite ajoutés au mélange qui est ensuite laissé sous agitation pendant 72 h supplémentaires. Le brut est concentré sous pression réduite. Le produit est ensuite purifié sur colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange 9/1 de CH₂Cl₂ / acétate d'éthyle en tant qu'éluant. 100 mg d'un solide rouge sont récupérés (10%).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 8,65 ppm (s, 4H), 7,68 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,41 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,25 ppm (s, 1H), 5,15 ppm (m, 1H), 4,18 ppm (t, J = Hz, 1H), 3,95 ppm (m, 1H), 3,41 ppm (m, 1H), 3,2 ppm (m, 1H), 2,20 ppm (m, 2H), 1,90 – 1,76 ppm (m, 2H), 1,76 – 1,65 ppm (m, 2H), 1,65 – 1,55 ppm (m, 2H), 1,49 ppm (s, 9H), 1,45 - 1,13 ppm (m, 32H), 0,93 – 0,73 ppm (m, 6H).

• Cible aC₁₂PDI

A une solution de Boc-aC₁₂PDI (200 mg, 179,7 mmol, 1 éq) dans 20 mL de CH₂Cl₂ sont ajoutés 1,38 mL d'acide trifluoroacétique (2,05 mg - 17,97 mmol, 100 éq). Le mélange est agité pendant une nuit. L'acide est neutralisé à l'aide de K₂CO₃ jusqu'à disparition de l'effervescence. Le produit est ensuite purifié sur colonne de chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange 9/1 de CH₂Cl₂ / acétate d'éthyle en tant qu'éluant. 90 mg d'un solide rouge sont récupérés (50%).

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ = 8,66 ppm (m, 4H), 7,54 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,63 ppm (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,04 ppm (s, 1H), 5,16 ppm (m, 1H), 4,20 ppm (m, 2H), 3,97 ppm (s, 2H), 3,40 ppm (q, J = 7,2 Hz, 2H), 2,30 – 2,14 ppm (m, 2H), 1,92 – 1,78 ppm (m, 2H), 1,78 - 1,70 ppm (m, 2H), 1,64 - 1,50 ppm (m, 2H), 1,50 – 1,13 ppm (m, 32H), 0,83 ppm (t, J = 6,9 Hz, 6H).

HRMS (MALDI-TOF, DIT) : m/z = 1033,34 (M^{•+}), calculé pour C₅₆H₆₂Cl₄N₄O₅Na : 1033,34.

2. Techniques de caractérisation

a. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur des spectromètres à double faisceaux Shimadzu UV-1800©. Les solvants commerciaux, de grade HPLC, ont été utilisés sans purification préalable.

b. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN 300 MHz ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Advance III 300©. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au signal des protons du tétraméthylsilane (TMS, δ = 0), pris comme référence interne. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Les spectres ont ensuite été recalés grâce aux signaux ¹H des solvants deutérés. Les abréviations s, d, t, q et m correspondent respectivement à un singulet, un doublet, un triplet, un quadruplet ou à un massif.

c. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics©, opéré par le Dr. Ingrid Freuze, les composés étant piégés au préalable dans une matrice dithranol (DT) ou trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-méthyl-2-propénylidène]-malononitrile (DCTB). Les spectres obtenus par électrospray ont été enregistrés sur un spectromètre de masse JMS 700 B/E JEOL©.

II. Élaboration et caractérisation des surfaces fonctionnelles

1. Matériel utilisé et élaboration des couches organiques

Les mesures ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes :

- Une électrode de travail :

- En carbone vitreux, d'un diamètre de 3 mm (Bioanalytical Systems Inc. Model MF-2012).
 - En or, d'un diamètre de 5 mm. Ces électrodes ont été élaborées par évaporation de 5 nm de chrome puis 100 nm d'or sur des surfaces de verre, préalablement nettoyées par passage aux ultrasons 5 minutes dans respectivement de l'eau distillée, de l'acétone et de l'éthanol. Les substrats de verre ont ensuite été séchés 1h à 90°C avant dépôt des métaux.
- Une contre électrode de platine, nettoyée régulièrement au chalumeau.
 - Une électrode de référence Ag/AgNO₃ 0,01 M dans l'acétonitrile + 0,1M nBu₄NPF₆ pour les solvants organiques ou une électrode au calomel saturé pour les milieux aqueux.

Avant chaque mesure ou immobilisation, les électrodes de travail sont polies sur disque de feutrine et suspension d'alumine 40 nm (Presi©) pendant 2 minutes. Elles sont ensuite passées aux ultrasons dans de l'eau ultra pure (18 MΩ.cm⁻¹) pendant deux minutes puis rincées à l'eau et au solvant d'analyse (prérinçage à l'acétonitrile dans le cas d'un solvant non miscible avec l'eau tel que le dichlorométhane). Les solvants d'analyse sont de grade HPLC et proviennent du fabricant Carlo Erba©.

La cellule est reliée à un potentiostat Bio-Logic© VSP monitoré par le logiciel EC-Lab. Le système est exploité principalement pour trois techniques :

- La voltampérométrie cyclique qui implique des balayages aller et retour entre deux bornes de potentiel imposées. On enregistre les variations de courant en fonction du potentiel.
- La chronoampérométrie à potentiel fixe, on enregistre ici la variation du courant au cours du temps.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique, détaillée dans une partie dédiée.

Pour les deux premières mesures, les milieux sont analogues. En milieu organique on utilise de l'hexafluorophosphate de tetrabutylammonium (nBu₄NPF₆) à 0,1 M en guise d'électrolyte (Sigma-Aldrich©, grade électrochimie). La molécule à étudier est présente en solution à 1 mM ou immobilisée sur l'électrode de travail.

2. Techniques de caractérisation des couches

a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les mesures ont été réalisées sur le plateau d'analyse XPS de l'Institut des Matériaux Jean-Rouxel à Nantes, sous la direction du Dr. Vincent Fernandez et avec l'aide de Jonathan

Hamon. L'appareil utilisé est un AXIS Nova de la marque Kratos©. Les photons X sont émis par une source d'aluminium monochromatique à une énergie correspondant à la raie K α (1486,6 eV). Les spectres ont été enregistrés en positionnant le rayon à 90° de la surface, avec un spot d'irradiation de 0,7 x 0,3 mm, à une pression inférieure ou égale à 10⁻⁸ mbar. Les spectres haute résolution ont été enregistrés avec un pas de 0,1 eV et une énergie de 20 eV. Toutes les mesures ont été calibrées par rapport à la composante C1s du graphite à 284,5 eV. Ces spectres ont été analysés en utilisant le logiciel CASA XPS et des lignes de base de type U2 Tougaard. La quantification des éléments a été réalisée en considérant le facteur de sensibilité de chaque élément (soit : O1s 2,93, N1s 1,78, C1s 1,00 et Fe2p 10,60).

b. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures AFM se basent sur les forces répulsives et attractives existant lorsqu'une pointe et un substrat se trouvent séparés d'une distance inférieure à 100 nm. Cette pointe est fixée sur un levier qui subit des déformations en fonction des forces qu'il subit. La variation des forces est quantifiable et permet de remonter à l'épaisseur d'un dépôt ou la rugosité d'un substrat.

Ces analyses ont été effectuées sur des électrodes de carbone de PPF (Pyrolyzed Photoresist Film) possédant une rugosité proche de 0,5 nm. Des wafers de silicium (100) ont été recouverts de deux couches de résine photosensible Clariant© AZ-4620 en utilisant un spin coater POLOS© Spin150i. Entre les dépôts, une étape intermédiaire de recuit à 90°C pendant 20 minutes dans une étuve a été nécessaire. Les wafers ont ensuite été découpés en plaque de 1,5 x 1,5 cm et pyrolysés dans un four tubulaire Nabertherm© R80/750/12-C40, en présence d'un flux d'argon/hydrogène 95/5 de 2,5 L/min.

Du fait de leur faible rugosité, ces électrodes, une fois modifiées, autorisent la détermination de l'épaisseur des dépôts organiques. Ces mesures ont été réalisées sur un appareil AFM Nano-Observer CSInstruments© par le Dr. Sylvie Dabos-Seignon.

L'épaisseur d'une couche organique est accessible en utilisant la technique du « scratching ». Cette méthode consiste en l'exploitation de deux modes de l'AFM :

- Le mode contact : la pointe est en contact avec l'échantillon, *i.e.* à une distance de 0,3 nm environ. Du fait de la proximité, les interactions mises en jeu sont les forces répulsives de Born et Pauli.
- Le mode tapping : la pointe oscille entre deux positions extrêmes, au contact du substrat (0,3 nm) et au plus loin du substrat (100 nm). Les forces ne sont donc pas seulement répulsives mais aussi attractives (Born/Pauli, Van Der Waals, électrostatiques).

Lors d'un « scratching », le mode contact va permettre de mettre à nu le substrat sur une zone de quelques nm et ainsi créer une marche (Figure VI. 1). Le mode tapping est ensuite utilisé pour mesurer la profondeur de cette marche.

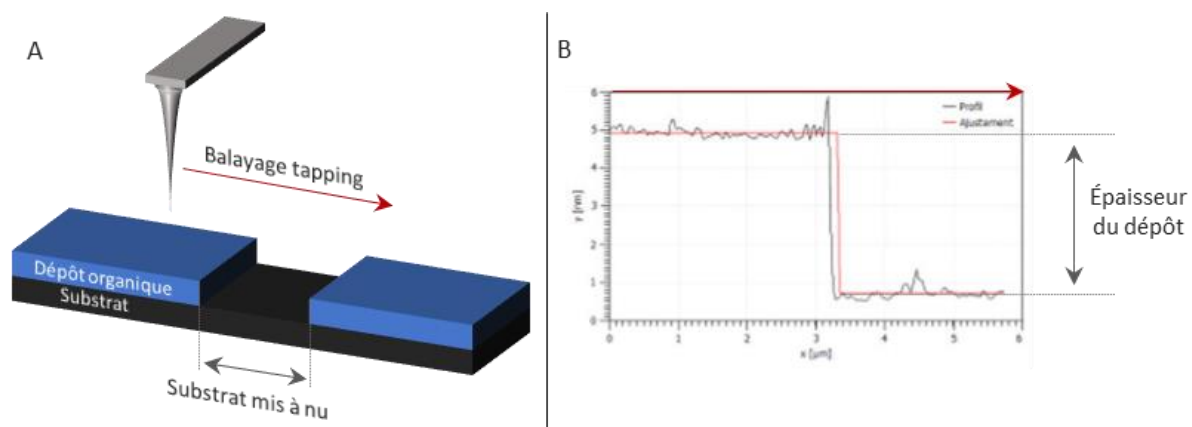


Figure VI. 1. A. Schéma de principe d'un scratching AFM. B. Exemple d'image résultante.

Les images présentées dans ce manuscrit ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion©.

c. Spectroélectrochimie d'absorption UV-visible (SEC)

Cette technique permet d'enregistrer les variations d'absorbance d'une espèce électro active, induites par un stimulus électrochimique. Un banc de mesure mis au point au laboratoire permet ainsi de sonder les propriétés d'une espèce présente en solution ou immobilisée sur une électrode. Une vue éclatée du banc de mesure est présentée en Figure VI. 2.

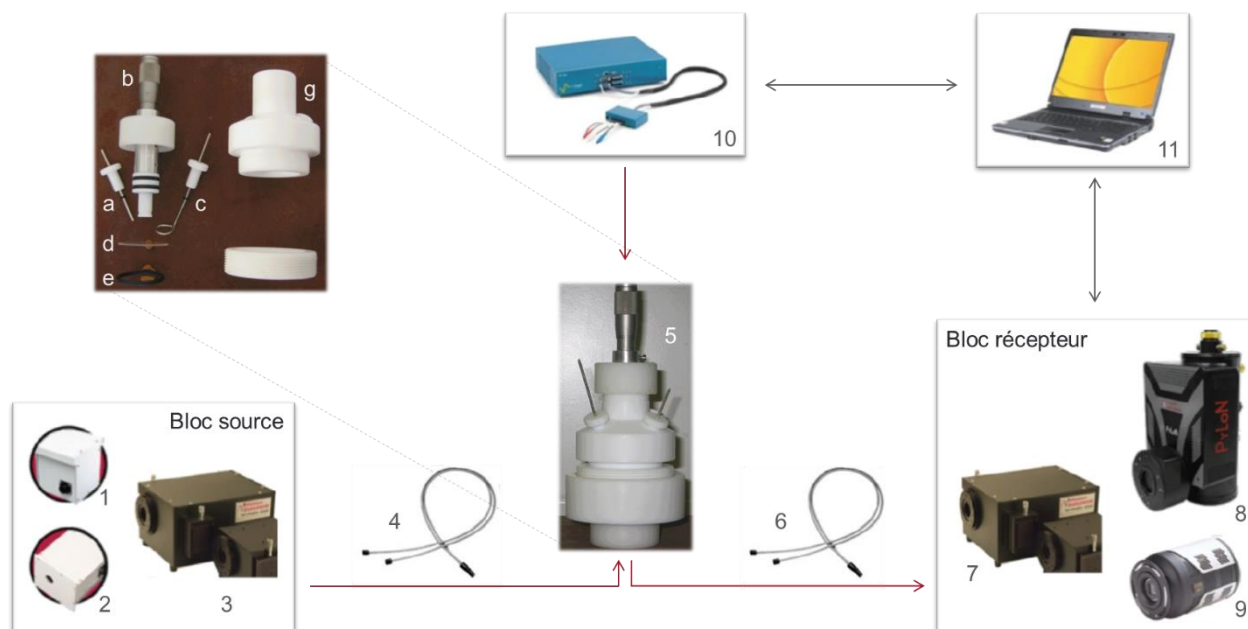


Figure VI. 2. 1) Source UV-Visible (lampe tungstène) 2) Source NIR (lampe halogène) 3) Monochromateur (ACTON SP2155) 4) Fibre optique source 5) Cellule d'analyse à trois électrodes 6) Fibre optique de sortie 7) Monochromateur (ACTON SP 2155) 8) Détecteur NIR (PyLoN-IR-1024-1.7) 9) Détecteur visible (PIXIS-100B-eXcelon) 10) Potentiostat (BioLogic SP150) 11) Contrôle informatique des appareils et traitement du signal. Vue éclatée de la cellule : a) Fil d'argent b) Électrode de carbone montée sur vis micrométrique c) Fil de platine d) Fenêtre de quartz e) Joint torique g) Corps en Teflon.

Le bloc source est composé d'une lampe à filament de tungstène pour le domaine UV-Visible (320 – 1080 nm) et d'une lampe halogène pour le domaine du proche infrarouge (900 – 1700 nm), reliées à un spectromètre. La lumière transite via un réseau de fibres optiques en Y. L'un des bras permet d'acheminer la lumière incidente de la source à la cellule et l'autre envoie la lumière réfléchie de la cellule aux détecteurs.

Le bloc de détection est composé d'un autre spectromètre nécessaire pour éclater le signal et le focaliser sur le détecteur (UV-Visible ou NIR).

Le stimulus électrochimique est induit par un potentiostat relié à une cellule à trois électrodes. Cette dernière a été usinée sur mesure dans du Teflon et possède un fond en quartz. L'électrode de travail est immergée verticalement dans l'électrolyte et peut être irradiée orthogonalement (Figure VI. 3). Deux orifices supplémentaires permettent d'immerger un fil d'argent (utilisé comme pseudo-référence) ainsi qu'un fil de platine (utilisé comme contre électrode).

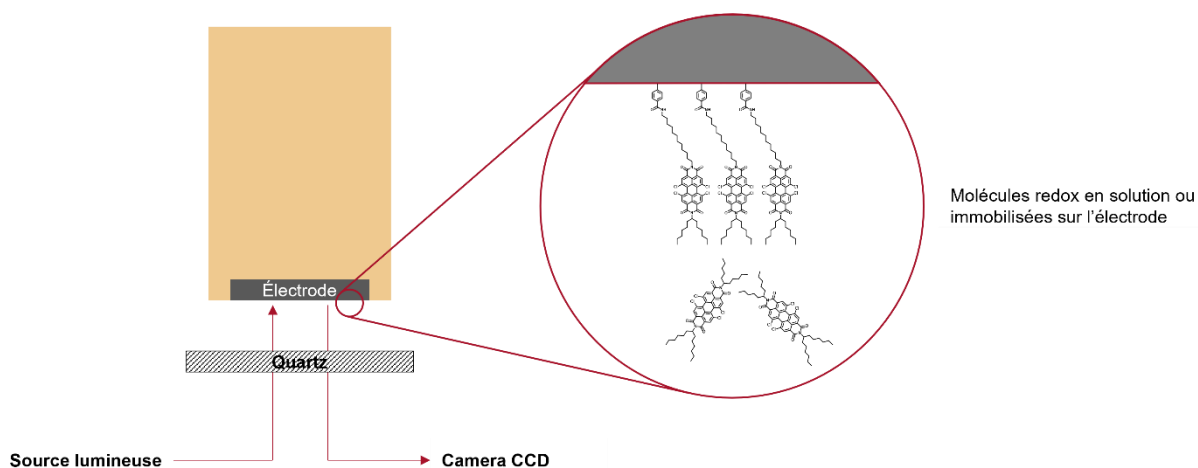


Figure VI. 3. Schématisation de la zone de mesure de SEC.

Ce système permet de collecter des spectres d'absorption durant une voltampérométrie cyclique à des intervalles de temps donnés. Le matériel ne permet pas l'acquisition d'un blanc, la référence est donc une moyenne des cinq premiers spectres de l'expérience.

Le signal récolté est traité grâce au logiciel MatLab « SEC plot » (développé par Yohan Morille, Olivier Alévêque et Éric Levillain). Il en résulte un spectre 3D donnant la variation d'absorbance en fonction du temps et de la longueur d'onde. Pour aider à la lecture de ces spectres, la démarche est explicitée à la Figure VI. 4.

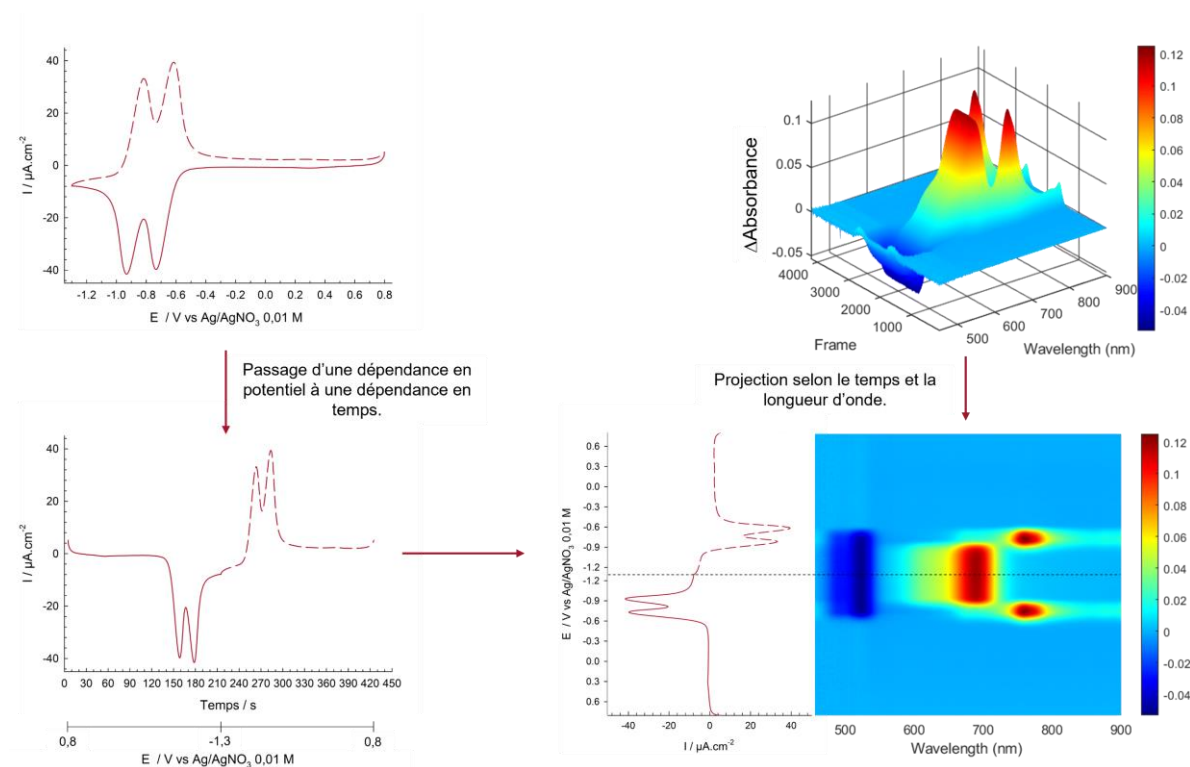


Figure VI. 4. Données spectroélectrochimiques collectées en condition de couches minces, pour la molécule $aC_{12}Fc$ à 1 mM, balayage à $10 mV.s^{-1}$ dans CH_2Cl_2 en présence de nBu_4NPF_6 0,1 M.

d. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Ce type de spectroscopie permet de mesurer la résistance au transfert de charge induite par la présence d'espèces immobilisées sur l'électrode. Ces expériences ont été menées en milieu aqueux en présence de $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$ à 5 mM chacun dans du chlorure de potassium à 0,1 M au potentiel de circuit ouvert (signal alternatif d'amplitude $\pm 10 mV$, avec une variation de fréquence comprise entre 200 kHz et 100 mHz). On mesure ici le déphasage et l'amplitude du courant. Il en résulte un diagramme de Nyquist comme celui de la Figure VI. 5.

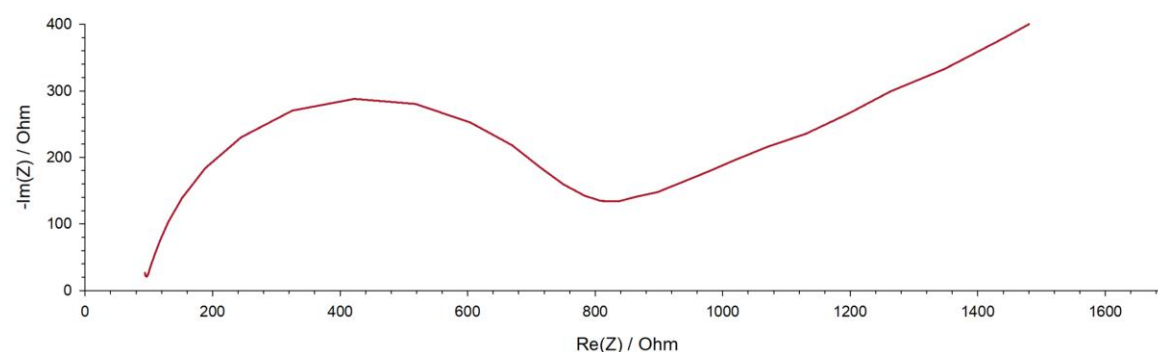


Figure VI. 5. Exemple d'un diagramme de Nyquist.

Ce pseudo demi-cercle peut être modélisé par un circuit équivalent (Figure VI. 6) composé de deux résistances R_1 et R_2 respectivement pour la chute ohmique et le transfert de charge,

une capacité de double couche C2 et un terme de diffusion de Warburg W2. La résistance au transfert de charge correspondra alors au diamètre du demi-cercle.

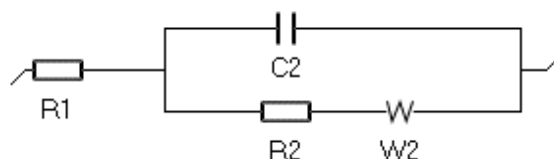


Figure VI. 6. Circuit équivalent selon le modèle de Randles.

e. Microbalance à cristal de quartz (QCM)

Le laboratoire est équipé d'une microbalance à cristal de quartz BluQCM QSD-300 Bio-Logic® (dotée d'un module thermostatique QSD-TCU) couplée à un potentiostat SP300 Bio-Logic®. Cette technique de mesure exploite les propriétés piézoélectriques d'une lame de quartz, fonctionnalisée avec du carbone (carbone poli) ou de l'or (Ti/Au). La géométrie des quartz est décrite en Figure VI. 7. Celui-ci est maintenu dans un état de vibration (~10 MHz) par l'application d'un potentiel alternatif appliqué à deux contacteurs.

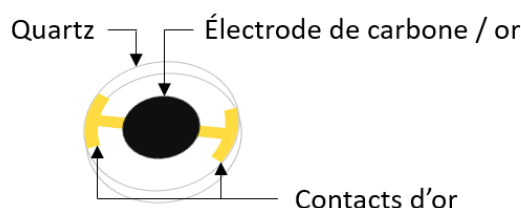


Figure VI. 7. Schéma d'un quartz couvert par des électrodes. Modèle SN :143519-01, AWSensors®.

En considérant qu'un dépôt électrochimique et le quartz se comportent comme un ensemble homogène ($|\Delta f_m| < 2\% f_0$), Il est possible de quantifier la variation de masse Δm en mesurant la variation de fréquence du quartz Δf_m . Ces deux variations sont liées par la relation de Sauerbrey :

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S}$$

Avec S la surface de l'électrode (cm²), ρ_q la masse volumique du quartz (g.cm⁻³), N le rang de l'harmonique, f_0 la fréquence propre de vibration du quartz et μ_q le ratio du taux de cisaillement sur la déformation. Cette technique mène à une résolution de l'ordre de quelques nanogrammes.

L'analyse des quartz par AFM a montré une rugosité très faible de ces substrats (Figure VI. 8).

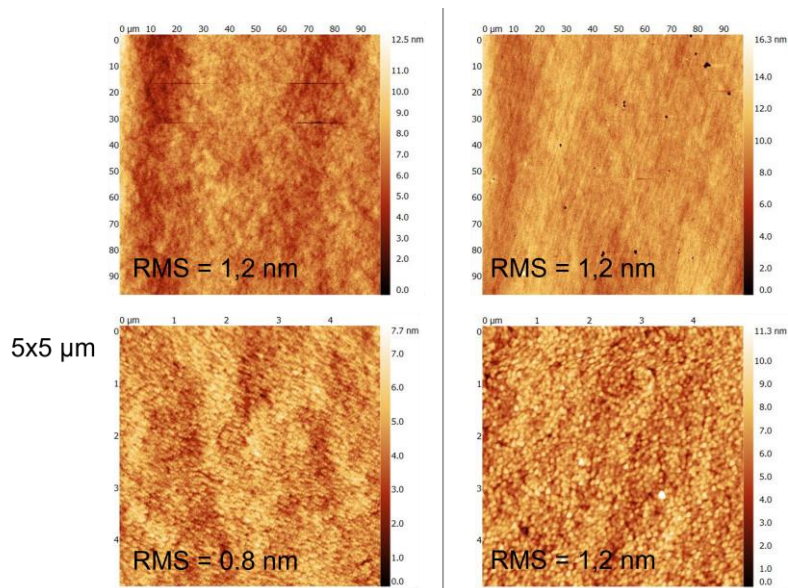


Figure VI. 8. *Gauche.* Images AFM de quartz de microbalance recouverts d'or. *Droite.* Quartz recouverts de carbone.

3. Script d'intégration Python

Le code suivant a été utilisé pour l'intégration et le calcul de la charge des nombreux cycles voltampérométriques enregistrés dans le cadre des analyses de stabilité.

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

data = np.loadtxt("nomfichier.txt", skiprows=1)

np.array(data)

E = data[:,0]
I = data[:,1]

borne = []

for i in range(0, E.size, 1):
    if E[i] > 0.667 and E[i] < 0.669 and I[i] < 0:
        borne.append(i)
    
```

#Importation des
bibliothèques nécessaires au
traitement des données

#Extraction des données
de voltampérométrie
cyclique à partir du
fichier texte

#Détermination des
bornes d'intégration

```
for i in range(0, len(borne), 1):
```

```
    val1 = borne[i]
```

```
    val2 = borne[i] + 250
```

```
    Echoisi = data[val1:val2,0]
```

```
    Currchoisi = data[val1:val2,1]
```

```
Charge = []
```

```
#Élimination de toutes  
les données inutiles à  
l'intégration
```

```
#Calcul de la charge
```

```
for j in range (0, len(borne), 1):
```

```
    val1 = borne[j]
```

```
    val2 = borne[j] + 250
```

```
    Echoisi = data[val1:val2,0]
```

```
    Currchoisi = data[val1:val2,1]
```

```
    Int = 0
```

```
    for i in range (1, 250, 1):
```

```
        Int = Int + (Echoisi[i-1] - choisi[i])*(Currchoisi[i])/0.1
```

```
    Base = -((Echoisi[0]-Echoisi[-1])*Currchoisi[0]+(Echoisi[0]-  
Echoisi[-1])*(Currchoisi[-1]-Currchoisi[0])/2)/0.1
```

```
    Charge.append(-Base-Int)
```

```
#Intégration avec ligne  
de base linéaire
```

```
np.savetxt('Charge FcC15SH.txt', Charge)
```

```
#Sauvegarde des  
données dans un fichier  
texte
```

Références bibliographiques

- (1) Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanochemistry and Nanomaterials for Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (21), 8304. <https://doi.org/10.1039/c3cs60054h>.
- (2) Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S. Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review. *Front. Chem.* **2014**, *2*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>.
- (3) Sharma, N.; Ojha, H.; Bharadwaj, A.; Pathak, D. P.; Sharma, R. K. Preparation and Catalytic Applications of Nanomaterials: A Review. *RSC Adv.* **2015**, *5* (66), 53381–53403. <https://doi.org/10.1039/C5RA06778B>.
- (4) Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (13), 4481–4483. <https://doi.org/10.1021/ja00351a063>.
- (5) Jadhav, S. Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Carboxylic Acids: An Overview. *Open Chemistry* **2011**, *9* (3), 369–378. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0024-8>.
- (6) Jo, K.; Yang, H. Comparative Study of Stability of Phosphonate Self-Assembled Monolayers on Indium–Tin Oxide Electrodes Prepared Using Different Methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *712*, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.10.022>.
- (7) Haensch, C.; Hoepfner, S.; Schubert, U. S. Chemical Modification of Self-Assembled Silane Based Monolayers by Surface Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 2323. <https://doi.org/10.1039/b920491a>.
- (8) Frey, S.; Stadler, V.; Heister, K.; Eck, W.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Zeysing, B.; Terfort, A. Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver. *Langmuir* **2001**, *17* (8), 2408–2415. <https://doi.org/10.1021/la001540c>.
- (9) Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Copper, Silver, and Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7152–7167. <https://doi.org/10.1021/ja00019a011>.
- (10) Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabinyc, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (9), 2597–2609. <https://doi.org/10.1021/ja028692+>.
- (11) Hijazi, H.; Levillain, E.; Schöllhorn, B.; Fave, C. Sensitive Detection of Halides and Nitrate in Organic and Aqueous Solvents through Selective Halogen Bonding on TTF-SAM-Modified Platinum Electrodes. *ChemElectroChem* **2022**, *9* (11). <https://doi.org/10.1002/celec.202200192>.
- (12) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805. <https://doi.org/10.1039/b907301a>.
- (13) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103–1170. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
- (14) Cohen-Atiya, M.; Mandler, D. Studying Thiol Adsorption on Au, Ag and Hg Surfaces by Potentiometric Measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550–551*, 267–276. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01145-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01145-2).
- (15) Rodríguez, L. M.; Gayone, J. E.; Sánchez, E. A.; Grizzi, O.; Blum, B.; Salvarezza, R. C.; Xi, L.; Lau, W. M. Gas Phase Formation of Dense Alkanethiol Layers on GaAs(110). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (25), 7807–7813. <https://doi.org/10.1021/ja069007s>.
- (16) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 8.
- (17) Porter, M. D.; Chidsey, C. E. D. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 10.
- (18) Arnold, R.; Azzam, W.; Terfort, A.; Wöll, C. Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2002**, *18* (10), 3980–3992. <https://doi.org/10.1021/la0117000>.

- (19) Weber, K.; Hockett, L.; Creager, S. Long-Range Electronic Coupling between Ferrocene and Gold in Alkanethiolate-Based Monolayers on Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (41), 8286–8291. <https://doi.org/10.1021/jp9717103>.
- (20) Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D. Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2457–2464. <https://doi.org/10.1021/la052947q>.
- (21) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Formation of Two-Component Surfaces by the Spontaneous Assembly of Monolayers on Gold from Solutions Containing Mixtures of Organic Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (19), 6560–6561. <https://doi.org/10.1021/ja00227a044>.
- (22) Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D. Monolayer Films Prepared by the Spontaneous Self-Assembly of Symmetrical and Unsymmetrical Dialkyl Sulfides from Solution onto Gold Substrates: Structure, Properties, and Reactivity of Constituent Functional Groups. *Langmuir* **1988**, *4* (2), 365–385. <https://doi.org/10.1021/la00080a021>.
- (23) Kong, G. D.; Byeon, S. E.; Park, S.; Song, H.; Kim, S.; Yoon, H. J. Mixed Molecular Electronics: Tunneling Behaviors and Applications of Mixed Self-Assembled Monolayers. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6* (2), 1901157. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901157>.
- (24) Kim, S. Y.; Cho, S. J.; Byeon, S. E.; He, X.; Yoon, H. J. Self-Assembled Monolayers as Interface Engineering Nanomaterials in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (44), 2002606. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002606>.
- (25) Jiang, C.; Wang, G.; Hein, R.; Liu, N.; Luo, X.; Davis, J. J. Antifouling Strategies for Selective *In Vitro* and *In Vivo* Sensing. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (8), 3852–3889. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00739>.
- (26) Yang, G.; Amro, N. A.; Starkewolfe, Z. B.; Liu, G. Molecular-Level Approach To Inhibit Degradations of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers in Aqueous Media. *Langmuir* **2004**, *20* (10), 3995–4003. <https://doi.org/10.1021/la0499160>.
- (27) Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (18), 3456–3465. <https://doi.org/10.1021/jp980047v>.
- (28) Hutt, D. A.; Leggett, G. J. Influence of Adsorbate Ordering on Rates of UV Photooxidation of Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (16), 6657–6662. <https://doi.org/10.1021/jp952734h>.
- (29) Lewis, M.; Tarlov, M.; Carron, K. Study of the Photooxidation Process of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (37), 9574–9575. <https://doi.org/10.1021/ja00142a030>.
- (30) Vericat, C.; Benitez, G. A.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Tognalli, N. G.; Fainstein, A. Restricted Surface Mobility of Thiolate-Covered Metal Surfaces: A Simple Strategy to Produce High-Area Functionalized Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 1152–1159. <https://doi.org/10.1021/la062006t>.
- (31) Chinwangso, P.; Jamison, A. C.; Lee, T. R. Multidentate Adsorbates for Self-Assembled Monolayer Films. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (7), 511–519. <https://doi.org/10.1021/ar200020s>.
- (32) Garg, N.; Lee, T. R. Self-Assembled Monolayers Based on Chelating Aromatic Dithiols on Gold. *Langmuir* **1998**, *14* (14), 3815–3819. <https://doi.org/10.1021/la980238p>.
- (33) Garg, N.; Carrasquillo-Molina, E.; Lee, T. R. Self-Assembled Monolayers Composed of Aromatic Thiols on Gold: Structural Characterization and Thermal Stability in Solution. *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2717–2726. <https://doi.org/10.1021/la0115278>.
- (34) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Ebralidze, I. I.; Zenkina, O. V.; McLean, A. B.; Drevniok, B.; She, Z.; Kraatz, H.-B.; Mosey, N. J.; Seki, T.; Keske, E. C.; Leake, J. D.; Rousina-Webb, A.; Wu, G. Ultra Stable Self-Assembled Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes on Gold. *Nature Chem* **2014**, *6* (5), 409–414. <https://doi.org/10.1038/nchem.1891>.

- (35) Civit, L.; Fragoso, A.; O'Sullivan, C. K. Thermal Stability of Diazonium Derived and Thiol-Derived Layers on Gold for Application in Genosensors. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (8), 1045–1048. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.020>.
- (36) Shewchuk, D. M.; McDermott, M. T. Comparison of Diazonium Salt Derived and Thiol Derived Nitrobenzene Layers on Gold. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4556–4563. <https://doi.org/10.1021/la8040083>.
- (37) Liu, G.; Böcking, T.; Gooding, J. J. Diazonium Salts: Stable Monolayers on Gold Electrodes for Sensing Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *600* (2), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.012>.
- (38) Jiang, D.; Sumpter, B. G.; Dai, S. Structure and Bonding between an Aryl Group and Metal Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (18), 6030–6031. <https://doi.org/10.1021/ja061439f>.
- (39) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (14), 5883–5884. <https://doi.org/10.1021/ja00040a074>.
- (40) Le, X. T.; Zeb, G.; Jégou, P.; Berthelot, T. Electrografting of Stainless Steel by the Diazonium Salt of 4-Aminobenzylphosphonic Acid. *Electrochimica Acta* **2012**, *71*, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.076>.
- (41) Mesnage, A.; Lefèvre, X.; Jégou, P.; Deniau, G.; Palacin, S. Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir* **2012**, *28* (32), 11767–11778. <https://doi.org/10.1021/la3011103>.
- (42) Mooste, M.; Kibena-Pöldsepp, E.; Marandi, M.; Matisen, L.; Sammelseg, V.; Podvorica, F. I.; Tammeveski, K. Surface and Electrochemical Characterization of Aryl Films Grafted on Polycrystalline Copper from the Diazonium Compounds Using the Rotating Disk Electrode Method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *817*, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.03.070>.
- (43) Pichereau, L.; Gautier, C.; Breton, T. Real-Time Spectroelectrochemical Monitoring of the Diazonium Electrografting. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (18), 7111–7118. <https://doi.org/10.1039/D2TC00576J>.
- (44) Doppelt, P.; Hallais, G.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Verneyre, S. Surface Modification of Conducting Substrates. Existence of Azo Bonds in the Structure of Organic Layers Obtained from Diazonium Salts. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (18), 4570–4575. <https://doi.org/10.1021/cm0700551>.
- (45) Laurentius, L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A.; Du, R.; Lopinski, G. P.; McDermott, M. T. Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon–Gold Covalent Bond. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 4219–4227. <https://doi.org/10.1021/nn201110r>.
- (46) Li, H.; Kopiec, G.; Müller, F.; Nyßen, F.; Shimizu, K.; Ceccato, M.; Daasbjerg, K.; Plumeré, N. Spectroscopic Evidence for a Covalent Sigma Au–C Bond on Au Surfaces Using ¹³C Isotope Labeling. *JACS Au* **2021**, *1* (3), 362–368. <https://doi.org/10.1021/jacsau.0c00108>.
- (47) Eissa, S.; Jimenez, G. C.; Mahvash, F.; Guermoune, A.; Tlili, C.; Szkopek, T.; Zourob, M.; Siaj, M. Functionalized CVD Monolayer Graphene for Label-Free Impedimetric Biosensing. *Nano Res.* **2015**, *8* (5), 1698–1709. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0671-0>.
- (48) Ossonon, B. D.; Bélanger, D. Functionalization of Graphene Sheets by the Diazonium Chemistry during Electrochemical Exfoliation of Graphite. *Carbon* **2017**, *111*, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.063>.
- (49) Sampathkumar, K.; Diez-Cabanes, V.; Kovaricek, P.; del Corro, E.; Bouša, M.; Hošek, J.; Kalbac, M.; Frank, O. On the Suitability of Raman Spectroscopy to Monitor the Degree of Graphene Functionalization by Diazonium Salts. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (36), 22397–22402. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06516>.
- (50) Seo, S.; Min, M.; Lee, S. M.; Lee, H. Photo-Switchable Molecular Monolayer Anchored between Highly Transparent and Flexible Graphene Electrodes. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 1920. <https://doi.org/10.1038/ncomms2937>.
- (51) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivashenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-i, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S. Covalent

- Modification of Graphene and Graphite Using Diazonium Chemistry: Tunable Grafting and Nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, *9* (5), 5520–5535. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01580>.
- (52) Van Dyck, C.; Bergren, A. J.; Mukundan, V.; Fereiro, J. A.; DiLabio, G. A. Extent of Conjugation in Diazonium-Derived Layers in Molecular Junction Devices Determined by Experiment and Modelling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (30), 16762–16770. <https://doi.org/10.1039/C9CP03509E>.
- (53) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H.-J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 173–191. <https://doi.org/10.1002/adma.200600277>.
- (54) Mahmoud, A. M.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L. Derivatization of Optically Transparent Materials with Diazonium Reagents for Spectroscopy of Buried Interfaces. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (16), 6972–6980. <https://doi.org/10.1021/ac901052v>.
- (55) Tian, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L. Ultraviolet–Visible Spectroelectrochemistry of Chemisorbed Molecular Layers on Optically Transparent Carbon Electrodes. *Appl Spectrosc* **2007**, *61* (11), 1246–1253. <https://doi.org/10.1366/000370207782597094>.
- (56) Breton, T.; Downard, A. J. Controlling Grafting from Aryldiazonium Salts: A Review of Methods for the Preparation of Monolayers. *Aust. J. Chem.* **2017**, *70* (9), 960. <https://doi.org/10.1071/CH17262>.
- (57) Chidsey, C. E. D.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T. M.; Mujsce, A. M. Coadsorption of Ferrocene-Terminated and Unsubstituted Alkanethiols on Gold: Electroactive Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (11), 4301–4306. <https://doi.org/10.1021/ja00167a028>.
- (58) Kitagawa, T.; Matsubara, H.; Komatsu, K.; Hirai, K.; Okazaki, T.; Hase, T. Ideal Redox Behavior of the High-Density Self-Assembled Monolayer of a Molecular Tripod on a Au(111) Surface with a Terminal Ferrocene Group. *Langmuir* **2013**, *29* (13), 4275–4282. <https://doi.org/10.1021/la305092g>.
- (59) Baranton, S.; Bélanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (51), 24401–24410. <https://doi.org/10.1021/jp054513+>.
- (60) Zhang, L.; Vilà, N.; Walcarius, A.; Etienne, M. Molecular and Biological Catalysts Coimmobilization on Electrode by Combining Diazonium Electrografting and Sequential Click Chemistry. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (16), 2208–2217. <https://doi.org/10.1002/celec.201800258>.
- (61) Saha, D.; Angizi, S.; Darestani-Farahani, M.; Dalmieda, J.; Selvaganapathy, P. R.; Kruse, P. Tuning the Chemical and Mechanical Properties of Conductive MoS₂ Thin Films by Surface Modification with Aryl Diazonium Salts. **2022**, *10*.
- (62) Nikiforova, K. Antifouling Surface for Biomedical Devices: Modification of COC Surface by Quaternary Ammonium Moieties via Diazonium Chemistry. *Applied Surface Science* **2022**, *9*.
- (63) Chen, B.; Flatt, A. K.; Jian, H.; Hudson, J. L.; Tour, J. M. Molecular Grafting to Silicon Surfaces in Air Using Organic Triazenes as Stable Diazonium Sources and HF as a Constant Hydride-Passivation Source. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (19), 4832–4836. <https://doi.org/10.1021/cm051104h>.
- (64) Baranton, S.; Bélanger, D. In Situ Generation of Diazonium Cations in Organic Electrolyte for Electrochemical Modification of Electrode Surface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (23), 6961–6967. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.105>.
- (65) *Aryl Diazonium Salts and Related Compounds: Surface Chemistry and Applications*; Chehimi, M. M., Pinson, J., Mousli, F., Eds.; Physical Chemistry in Action; Springer International Publishing: Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-04398-7>.
- (66) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: From Multilayer to Monolayer Using Radical Scavenger. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2905–2909. <https://doi.org/10.1021/cm401512c>.

- (67) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Electrografting of 4-Nitrobenzenediazonium Ion at Carbon Electrodes: Catalyzed and Uncatalyzed Reduction Processes. *Langmuir* **2016**, *32* (2), 468–476. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03233>.
- (68) Benedetto, A.; Balog, M.; Viel, P.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Palacin, S. Electro-Reduction of Diazonium Salts on Gold: Why Do We Observe Multi-Peaks? *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (24), 7117–7122. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.001>.
- (69) Menanteau, T.; Dias, M.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Electrografting via Diazonium Chemistry: The Key Role of the Aryl Substituent in the Layer Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (8), 4423–4429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12565>.
- (70) Bouden, S.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Electrografting of Diazonium Salts: A Kinetics Study. *Electrochemistry Communications* **2017**, *81*, 120–123. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.06.007>.
- (71) Adenier, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Formation of Polyphenylene Films on Metal Electrodes by Electrochemical Reduction of Benzenediazonium Salts. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (8), 2021–2029. <https://doi.org/10.1021/cm052065c>.
- (72) Laforgue, A.; Addou, T.; Bélanger, D. Characterization of the Deposition of Organic Molecules at the Surface of Gold by the Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Cations. *Langmuir* **2005**, *21* (15), 6855–6865. <https://doi.org/10.1021/la047369c>.
- (73) Shkirskiy, V.; Levillain, E.; Gautier, C. Capacitive Impedance for Following In-Situ Grafting Kinetics of Diazonium Salts. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 1074–1078.
- (74) Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (3), 491–501. <https://doi.org/10.1021/cm0490625>.
- (75) Combellas, C.; Delamar, M.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (15), 3968–3975. <https://doi.org/10.1021/cm050339q>.
- (76) Betelu, S.; Tijunelyte, I.; Boubekour-Lecaque, L.; Ignatiadis, I.; Ibrahim, J.; Gaboreau, S.; Berho, C.; Toury, T.; Guenin, E.; Lidgi-Guigui, N.; Félidj, N.; Rinnert, E.; Chapelle, M. L. de la. Evidence of the Grafting Mechanisms of Diazonium Salts on Gold Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (32), 18158–18166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06486>.
- (77) Menanteau, T.; Levillain, E.; Breton, T. Spontaneous Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon: Effect of Radical Scavenger on Organic Layer Formation. *Langmuir* **2014**, *30* (26), 7913–7918. <https://doi.org/10.1021/la501437g>.
- (78) Li, D.; Nizard, P.; Onidas, D.; Lamouri, A.; Pinson, J.; Mahouche-Chergui, S.; Aubertin, K.; Gazeau, F.; Luo, Y.; Mangeney, C. SERS Tags Derived from Silver Nanoparticles and Aryl Diazonium Salts for Cell Raman Imaging. *Nanoscale* **2022**, *14* (4), 1452–1458. <https://doi.org/10.1039/D1NR03148A>.
- (79) Luo, Y.; Xiao, Y.; Onidas, D.; Iannazzo, L.; Ethève-Quellejeu, M.; Lamouri, A.; Félidj, N.; Mahouche-Chergui, S.; Brulé, T.; Gagey-Eilstein, N.; Gazeau, F.; Mangeney, C. Raman Reporters Derived from Aryl Diazonium Salts for SERS Encoded-Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (50), 6822–6825. <https://doi.org/10.1039/D0CC02842H>.
- (80) Dyke, C. A.; Tour, J. M. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1156–1157. <https://doi.org/10.1021/ja0289806>.
- (81) Barroso-Bujans, F.; Fierro, J. L. G.; Rojas, S.; Sánchez-Cortés, S.; Arroyo, M.; López-Manchado, M. A. Degree of Functionalization of Carbon Nanofibers with Benzenesulfonic Groups in an Acid Medium. *Carbon* **2007**, *45* (8), 1669–1678. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.039>.
- (82) Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Decorse, P.; Oturan, N.; Médard, J.; Seydou, M.; Maurel, F.; Pinson, J. Some Theoretical and Experimental Insights on the Mechanistic Routes Leading to the Spontaneous Grafting of Gold Surfaces by Diazonium Salts. *Langmuir* **2017**, *33* (35), 8730–8738. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01371>.

- (83) Lehr, J.; Williamson, B. E.; Flavel, B. S.; Downard, A. J. Reaction of Gold Substrates with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential. *Langmuir* **2009**, *25* (23), 13503–13509. <https://doi.org/10.1021/la902002n>.
- (84) Chemical Defect-Driven Response on Graphene-Based Chemiresistors for Sub-Ppm Ammonia Detection.
- (85) Pazo-Llorente, R.; Bravo-Díaz, C.; Gonzalez-Romero, E. PH Effects on Ethanolysis of Some Arenediazonium Ions: Evidence for Homolytic Dediazonation Proceeding through Formation of Transient Diazo. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 3221–3226. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400170>.
- (86) Mévellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancolon, J.; Mayne-L’Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S. Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media. **8**.
- (87) Daukiya, L.; Teyssandier, J.; Eyley, S.; El Kazzi, S.; Rodríguez González, M. C.; Pradhan, B.; Thielemans, W.; Hofkens, J.; De Feyter, S. Covalent Functionalization of Molybdenum Disulfide by Chemically Activated Diazonium Salts. *Nanoscale* **2021**, *13* (5), 2972–2981. <https://doi.org/10.1039/D0NR07310E>.
- (88) Zeb, G.; Viel, P.; Palacin, S.; Le, X. T. On the Chemical Grafting of Titanium Nitride by Diazonium Chemistry. *RSC Adv.* **2015**, *5* (62), 50298–50305. <https://doi.org/10.1039/C5RA07875J>.
- (89) Mangeney, C.; Qin, Z.; Dahoumane, S. A.; Adenier, A.; Herbst, F.; Boudou, J.-P.; Pinson, J.; Chehimi, M. M. Electroless Ultrasonic Functionalization of Diamond Nanoparticles Using Aryl Diazonium Salts. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17* (11), 1881–1887. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.04.003>.
- (90) Li, Y.; Li, W.; Wojcik, M.; Wang, B.; Lin, L.-C.; Raschke, M. B.; Xu, K. Light-Assisted Diazonium Functionalization of Graphene and Spatial Heterogeneities in Reactivity. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (17), 4788–4793. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02225>.
- (91) Nguyen, V.-Q.; Ai, Y.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. Plasmon-Induced Nanolocalized Reduction of Diazonium Salts. *ACS Omega* **2017**, *2* (5), 1947–1955. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00394>.
- (92) Podvorica, F. I.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Combellas, C. Spontaneous Grafting of Diazoates on Metals. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (8), 2164–2170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.017>.
- (93) Lestriez, B.; Guyomard, D.; Gaubicher, J. PCT Patent Application, WO116083. WO116083, 2010.
- (94) Stanfield, M. K.; Eyckens, D. J.; Médard, J.; Decorse, P.; Pinson, J.; Henderson, L. C. Using Redox Active Molecules to Build Multilayered Architecture on Carbon Fibers and the Effect on Adhesion in Epoxy Composites. *Composites Science and Technology* **2021**, *202*, 108564. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108564>.
- (95) Belmont, J. A.; Bureau, C.; Chehimi, M. M.; Gam-Derouich, S.; Pinson, J. Patents and Industrial Applications of Aryl Diazonium Salts and Other Coupling Agents. In *Aryl Diazonium Salts*; Chehimi, M. M., Ed.; Wiley, 2012; pp 309–321. <https://doi.org/10.1002/9783527650446.ch14>.
- (96) Rodriguez-Garcia, B.; Bureau, C.; Barakat, A. EG Coated Stents Exhibit Enhanced Endothelial Wound Healing Characteristics. **12**.
- (97) Gooding, J. J. Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis* **2008**, *20* (6), 573–582. <https://doi.org/10.1002/elan.200704124>.
- (98) Assresahegn, B. D.; Brousse, T.; Bélanger, D. Advances on the Use of Diazonium Chemistry for Functionalization of Materials Used in Energy Storage Systems. *Carbon* **2015**, *92*, 362–381. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.030>.
- (99) Bâldea, I. A Novel Route to Get Functionality in Nanoelectronics: Controlling the Charge Transport by the Subtle Impact of the Coverage of Self-Assembled Monolayers on the Conformation of Floppy Molecules Adsorbed on Metallic Electrodes. *Applied Surface Science* **2019**, *472*, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.155>.

- (100) Nxele, S. R.; Mashazi, P.; Nyokong, T. Electrode Modification Using Alkynyl Substituted Fe(II) Phthalocyanine via Electrografting and Click Chemistry for Electrocatalysis. *Electroanalysis* **2015**, *27* (10), 2468–2478. <https://doi.org/10.1002/elan.201500212>.
- (101) Cesbron, M.; Dabos-Seignon, S.; Gautier, C.; Breton, T. Enhanced Electrocatalytic Activity on TEMPO Mixed Film Grafted by Diazonium Reduction. *Electrochimica Acta* **2020**, *345*, 136190. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136190>.
- (102) Breton, T.; Gautier, C. Control of the Aryl Layer Growth. In *Aryl Diazonium Salts and Related Compounds: Surface Chemistry and Applications*; Chehimi, M. M., Pinson, J., Mousli, F., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2022; pp 97–120. https://doi.org/10.1007/978-3-031-04398-7_5.
- (103) Hapiot, P.; Lagrost, C.; Leroux, Y. R. Molecular Nano-Structuration of Carbon Surfaces through Reductive Diazonium Salts Grafting. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *7*, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.11.003>.
- (104) Downard, A. J. Potential-Dependence of Self-Limited Films Formed by Reduction of Aryldiazonium Salts at Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9680–9682. <https://doi.org/10.1021/la000866i>.
- (105) Uetsuka, H.; Shin, D.; Tokuda, N.; Saeki, K.; Nebel, C. E. Electrochemical Grafting of Boron-Doped Single-Crystalline Chemical Vapor Deposition Diamond with Nitrophenyl Molecules. *Langmuir* **2007**, *23* (6), 3466–3472. <https://doi.org/10.1021/la063241e>.
- (106) Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C.; Cherouvrier, G.; Cortès, R.; Bernard, M.-C. Phenyl Layers on H-Si(111) by Electrochemical Reduction of Diazonium Salts: Monolayer versus Multilayer Formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550–551*, 161–174. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00076-7).
- (107) Hauquier, F. Amino Functionalized Thin Films Prepared from Gabriel Synthesis Applied on Electrografted Diazonium Salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, *6*.
- (108) Malmos, K.; Dong, M.; Pillai, S.; Kingshott, P.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Hydrazone-Protected Benzenediazonium Salt to Introduce a Near-Monolayer of Benzaldehyde on Glassy Carbon Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4928–4936. <https://doi.org/10.1021/ja809816x>.
- (109) Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Approach for Constructing a Monolayer of Thiophenolates from Grafted Multilayers of Diaryl Disulfides. **2**.
- (110) Shul, G. Electrochemical Functionalization of Glassy Carbon Electrode by Reduction of Diazonium Cations in Protic Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* **2013**, *8*.
- (111) Fontaine, O.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Ionic Liquid Viscosity Effects on the Functionalization of Electrode Material through the Electroreduction of Diazonium. **2010**, *8*.
- (112) Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. Modification of Carbon Electrode in Ionic Liquid through the Reduction of Phenyl Diazonium Salt. Electrochemical Evidence in Ionic Liquid. *Electrochemistry Communications* **2008**, *4*.
- (113) Kongsfelt, M.; Vinther, J.; Malmos, K.; Ceccato, M.; Torbensen, K.; Knudsen, C. S.; Gothelf, K. V.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Combining Aryltriazenes and Electrogenerated Acids To Create Well-Defined Aryl-Tethered Films and Patterns on Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (11), 3788–3791. <https://doi.org/10.1021/ja111731d>.
- (114) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8576–8577. <https://doi.org/10.1021/ja8018912>.
- (115) Combellas, C.; Jiang, D.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Steric Effects in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (1), 286–293. <https://doi.org/10.1021/la8025792>.
- (116) Troian-Gautier, L.; Mattiuzzi, A.; Reinaud, O.; Lagrost, C.; Jabin, I. Use of Calixarenes Bearing Diazonium Groups for the Development of Robust Monolayers with Unique Tailored Properties. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18* (19), 3624–3637. <https://doi.org/10.1039/D0OB00070A>.

- (117) Troian-Gautier, L.; Valkenier, H.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; den Brande, N. V.; Mele, B. V.; Hubert, J.; Reniers, F.; Bruylants, G.; Lagrost, C.; Leroux, Y. Extremely Robust and Post-Functionalizable Gold Nanoparticles Coated with Calix[4]Arenes via Metal–Carbon Bonds. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (69), 10493–10496. <https://doi.org/10.1039/C6CC04534K>.
- (118) Tahara, K.; Kubo, Y.; Lindner, B.; Hashimoto, S.; Hirose, S.; Brown, A.; Hirsch, B.; Daukiya, L.; De Feyter, S.; Tobe, Y. Steric and Electronic Effects of Electrochemically Generated Aryl Radicals on Grafting of the Graphite Surface. *Langmuir* **2019**, 35 (6), 2089–2098. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03339>.
- (119) Verstraete, L.; Greenwood, J.; Hirsch, B. E.; De Feyter, S. Self-Assembly under Confinement: Nanocorrals for Understanding Fundamentals of 2D Crystallization. *ACS Nano* **2016**, 10 (12), 10706–10715. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05954>.
- (120) Nguyen, V. Q.; Sun, X.; Lafolet, F.; Audibert, J.-F.; Miomandre, F.; Lemerrier, G.; Loiseau, F.; Lacroix, J.-C. Unprecedented Self-Organized Monolayer of a Ru(II) Complex by Diazonium Electroreduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (30), 9381–9384. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04827>.
- (121) Santos, L.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Vandencastele, N.; Reniers, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Lhenry, S.; Leroux, Y.; Lagrost, C. One-Pot Electrografting of Mixed Monolayers with Controlled Composition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (29), 15919–15928. <https://doi.org/10.1021/jp5052003>.
- (122) Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Mangeney, C.; Roux, C.; Reinaud, O.; Santos, L.; Bergamini, J.-F.; Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrografting of Calix[4]Arenediazonium Salts to Form Versatile Robust Platforms for Spatially Controlled Surface Functionalization. *Nat Commun* **2012**, 3 (1), 1130. <https://doi.org/10.1038/ncomms2121>.
- (123) Rodríguez González, M. C.; Brown, A.; Eyley, S.; Thielemans, W.; Mali, K. S.; De Feyter, S. Self-Limiting Covalent Modification of Carbon Surfaces: Diazonium Chemistry with a Twist. *Nanoscale* **2020**, 12 (36), 18782–18789. <https://doi.org/10.1039/D0NR05244B>.
- (124) Pichereau, L.; López, I.; Cesbron, M.; Dabos-Seignon, S.; Gautier, C.; Breton, T. Controlled Diazonium Electrografting Driven by Overpotential Reduction: A General Strategy to Prepare Ultrathin Layers. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (4), 455–457. <https://doi.org/10.1039/C8CC08331B>.
- (125) López, I.; Dabos-Seignon, S.; Breton, T. Use of Selective Redox Cross-Inhibitors for the Control of Organic Layer Formation Obtained via Diazonium Salt Reduction. *Langmuir* **2019**, 35 (34), 11048–11055. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01397>.
- (126) López, I.; Cesbron, M.; Levillain, E.; Breton, T. Diazonium Grafting Control through a Redox Cross-Reaction: Elucidation of the Mechanism Involved When Using 2,2-Diphenylpicrylhydrazyl as an Inhibitor. *ChemElectroChem* **2018**, 5 (8), 1197–1202. <https://doi.org/10.1002/celec.201701331>.
- (127) Valkenier, H.; Malytskyi, V.; Blond, P.; Retout, M.; Mattiuzzi, A.; Goole, J.; Raussens, V.; Jabin, I.; Bruylants, G. Controlled Functionalization of Gold Nanoparticles with Mixtures of Calix[4]Arenes Revealed by Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **2017**, 33 (33), 8253–8259. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02140>.
- (128) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (40), 14039–14041. <https://doi.org/10.1021/ja106971x>.
- (129) Kuo, T.-M.; Shen, M.-Y.; Huang, S.-Y.; Li, Y.-K.; Chuang, M.-C. Facile Fabrication of a Sensor with a Bifunctional Interface for Logic Analysis of the New Delhi Metallo- β -Lactamase (NDM)-Coding Gene. *ACS Sensors* **2016**, 1 (2), 124–130. <https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00080>.
- (130) Guo, W.; Jiang, F.; Chu, J.; Song, D.; Liu, G. A Stable Interface Based on Aryl Diazonium Salts/SWNTs Modified Gold Electrodes for Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, 703, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.05.028>.
- (131) Liu, G.; Liu, J.; Böcking, T.; Eggers, P. K.; Gooding, J. J. The Modification of Glassy Carbon and Gold Electrodes with Aryl Diazonium Salt: The Impact of the Electrode Materials on the Rate of

- Heterogeneous Electron Transfer. *Chemical Physics* **2005**, *319* (1–3), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.03.033>.
- (132) Darwish, N. T.; Alias, Y.; Khor, S. M. Indium Tin Oxide with Zwitterionic Interfacial Design for Biosensing Applications in Complex Matrices. *Applied Surface Science* **2015**, *325*, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.167>.
- (133) Esnault, C.; Delorme, N.; Louarn, G.; Pilard, J.-F. One-Pot in Situ Mixed Film Formation by Azo Coupling and Diazonium Salt Electrografting. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (9), 1793–1796. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300007>.
- (134) Narayanan, J.; Sharma, M. K.; Ponmariappan, S.; Sarita; Shaik, M.; Upadhyay, S. Electrochemical Immunosensor for Botulinum Neurotoxin Type-E Using Covalently Ordered Graphene Nanosheets Modified Electrodes and Gold Nanoparticles-Enzyme Conjugate. *Biosensors and Bioelectronics* **2015**, *69*, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.02.039>.
- (135) Liu, G.; Guo, W.; Yin, Z. Covalent Fabrication of Methyl Parathion Hydrolase on Gold Nanoparticles Modified Carbon Substrates for Designing a Methyl Parathion Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *53*, 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.10.025>.
- (136) Liu, G.; Wang, S.; Liu, J.; Song, D. An Electrochemical Immunosensor Based on Chemical Assembly of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on Carbon Substrates for Direct Detection of the Pesticide Endosulfan in Environmental Water. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (9), 3921–3928. <https://doi.org/10.1021/ac202754p>.
- (137) Khor, S. M.; Liu, G.; Peterson, J. R.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. An Electrochemical Immunobiosensor for Direct Detection of Veterinary Drug Residues in Undiluted Complex Matrices. *Electroanalysis* **2011**, *23* (8), 1797–1804. <https://doi.org/10.1002/elan.201100205>.
- (138) Arias de Fuentes, O.; Ferri, T.; Frascioni, M.; Paolini, V.; Santucci, R. Highly-Ordered Covalent Anchoring of Carbon Nanotubes on Electrode Surfaces by Diazonium Salt Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3457–3461. <https://doi.org/10.1002/anie.201006743>.
- (139) Liu, G.; Paddon-Row, M. N.; Justin Gooding, J. A Molecular Wire Modified Glassy Carbon Electrode for Achieving Direct Electron Transfer to Native Glucose Oxidase. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (9), 2218–2223. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.016>.
- (140) Liu; Gooding, J. J. An Interface Comprising Molecular Wires and Poly(Ethylene Glycol) Spacer Units Self-Assembled on Carbon Electrodes for Studies of Protein Electrochemistry. *Langmuir* **2006**, *22* (17), 7421–7430. <https://doi.org/10.1021/la0607510>.
- (141) Hai, L. V.; Reisberg, S.; Chevillot-Biraud, A.; Noel, V.; Pham, M. C.; Piro, B. Simultaneous Electroreduction of Different Diazonium Salts for Direct Electrochemical DNA Biosensor Development. *Electrochimica Acta* **2014**, *140*, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.159>.
- (142) Jiang, C.; Alam, M. T.; Parker, S. G.; Darwish, N.; Gooding, J. J. Strategies To Achieve Control over the Surface Ratio of Two Different Components on Modified Electrodes Using Aryldiazonium Salts. *Langmuir* **2016**, *32* (10), 2509–2517. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04550>.
- (143) Jiang, C.; Alam, M. T.; Silva, S. M.; Taufik, S.; Fan, S.; Gooding, J. J. Unique Sensing Interface That Allows the Development of an Electrochemical Immunosensor for the Detection of Tumor Necrosis Factor α in Whole Blood. *ACS Sens.* **2016**, *1* (12), 1432–1438. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00532>.
- (144) Lee, L.; Gunby, N. R.; Crittenden, D. L.; Downard, A. J. Multifunctional and Stable Monolayers on Carbon: A Simple and Reliable Method for Backfilling Sparse Layers Grafted from Protected Aryldiazonium Ions. *Langmuir* **2016**, *32* (11), 2626–2637. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04546>.
- (145) Louault, C.; D'Amours, M.; Bélanger, D. The Electrochemical Grafting of a Mixture of Substituted Phenyl Groups at a Glassy Carbon Electrode Surface. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (8), 1164–1170. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800016>.
- (146) Liu, G.; Chockalingham, M.; Khor, S. M.; Gui, A. L.; Gooding, J. J. A Comparative Study of the Modification of Gold and Glassy Carbon Surfaces with Mixed Layers of In Situ Generated Aryl

- Diazonium Compounds. *Electroanalysis* **2010**, *22* (9), 918–926. <https://doi.org/10.1002/elan.200900539>.
- (147) Vilà, N.; Bélanger, D. Mixtures of Functionalized Aromatic Groups Generated from Diazonium Chemistry as Templates towards Bimetallic Species Supported on Carbon Electrode Surfaces. *Electrochimica Acta* **2012**, *85*, 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.035>.
- (148) Gui, A. L.; Yau, H. M.; Thomas, D. S.; Chockalingam, M.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Using Supramolecular Binding Motifs To Provide Precise Control over the Ratio and Distribution of Species in Multiple Component Films Grafted on Surfaces: Demonstration Using Electrochemical Assembly from Aryl Diazonium Salts. *Langmuir* **2013**, *29* (15), 4772–4781. <https://doi.org/10.1021/la400358e>.
- (149) Binding, S. C.; Pernik, I.; Gonçalves, V. R.; Wong, C. M.; Webster, R. F.; Cheong, S.; Tilley, R. D.; Garcia-Bennett, A. E.; Gooding, J. J.; Messerle, B. A. Simultaneous Functionalization of Carbon Surfaces with Rhodium and Iridium Organometallic Complexes: Hybrid Bimetallic Catalysts for Hydroamination. *Organometallics* **2019**, *38* (4), 780–787. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00726>.
- (150) Supur, M.; Smith, S. R.; McCreery, R. L. Characterization of Growth Patterns of Nanoscale Organic Films on Carbon Electrodes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2017**, *89* (12), 6463–6471. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00362>.
- (151) Harper, J. C.; Polsky, R.; Wheeler, D. R.; Lopez, D. M.; Arango, D. C.; Brozik, S. M. A Multifunctional Thin Film Au Electrode Surface Formed by Consecutive Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts. *Langmuir* **2009**, *25* (5), 3282–3288. <https://doi.org/10.1021/la803215z>.
- (152) Ceccato, M.; Nielsen, L. T.; Iruthayaraj, J.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Nitrophenyl Groups in Diazonium-Generated Multilayered Films: Which Are Electrochemically Responsive? *Langmuir* **2010**, *26* (13), 10812–10821. <https://doi.org/10.1021/la1006428>.
- (153) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Multilayer Nitroazobenzene Films Covalently Attached to Carbon. An AFM and Electrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (18), 8791–8798. <https://doi.org/10.1021/jp046095z>.
- (154) Strzemińska, I.; Sainte Rose Fanchine, S.; Anquetin, G.; Reisberg, S.; Noël, V.; Pham, M. C.; Piro, B. Grafting of a Peptide Probe for Prostate-Specific Antigen Detection Using Diazonium Electroreduction and Click Chemistry. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *81*, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.02.060>.
- (155) Bayat, A.; Lacroix, J.-C.; McCreery, R. L. Control of Electronic Symmetry and Rectification through Energy Level Variations in Bilayer Molecular Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (37), 12287–12296. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07499>.
- (156) Solak, A. O.; Eichorst, L. R.; Clark, W. J.; McCreery, R. L. Modified Carbon Surfaces as “Organic Electrodes” That Exhibit Conductance Switching. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (2), 296–305. <https://doi.org/10.1021/ac026107h>.
- (157) Vaz-Domínguez, C.; Pita, M.; de Lacey, A. L.; Shleev, S.; Cuesta, A. Combined ATR-SEIRAS and EC-STM Study of the Immobilization of Laccase on Chemically Modified Au Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (31), 16532–16540. <https://doi.org/10.1021/jp303818p>.
- (158) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Nanoscale Patterning of Flat Carbon Surfaces by Scanning Probe Lithography and Electrochemistry. *Langmuir* **2005**, *21* (5), 1672–1675. <https://doi.org/10.1021/la0468848>.
- (159) Downard, A. J.; Garrett, D. J.; Tan, E. S. Q. Microscale Patterning of Organic Films on Carbon Surfaces Using Electrochemistry and Soft Lithography. *Langmuir* **2006**, *22* (25), 10739–10746. <https://doi.org/10.1021/la061148k>.
- (160) Corgier, B. P.; Bélanger, D. Electrochemical Surface Nanopatterning Using Microspheres and Aryldiazonium. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5991–5997. <https://doi.org/10.1021/la904521w>.
- (161) Nguyen, V.-Q.; Schaming, D.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. Nanostructured Mixed Layers of Organic Materials Obtained by Nanosphere Lithography and Electrochemical Reduction of

- Aryldiazonium Salts. *Langmuir* **2019**, *35* (47), 15071–15077. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02811>.
- (162) Rodríguez González, M. C.; Leonhardt, A.; Stadler, H.; Eyley, S.; Thielemans, W.; De Gendt, S.; Mali, K. S.; De Feyter, S. Multicomponent Covalent Chemical Patterning of Graphene. *ACS Nano* **2021**, *15* (6), 10618–10627. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03373>.
- (163) Polsky, R.; Harper, J. C.; Wheeler, D. R.; Brozik, S. M. Multifunctional Electrode Arrays: Towards a Universal Detection Platform. *Electroanalysis* **2008**, *20* (6), 671–679. <https://doi.org/10.1002/elan.200704129>.
- (164) Hayat, A.; Sassolas, A.; Marty, J.-L.; Radi, A.-E. Highly Sensitive Ochratoxin A Impedimetric Aptasensor Based on the Immobilization of Azido-Aptamer onto Electrografted Binary Film via Click Chemistry. *Talanta* **2013**, *103*, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.048>.
- (165) Hayat, A.; Marty, J.-L.; Radi, A.-E. Novel Amperometric Hydrogen Peroxide Biosensor Based on Horseradish Peroxidase Azide Covalently Immobilized on Ethynyl-Modified Screen-Printed Carbon Electrode via Click Chemistry. *Electroanalysis* **2012**, *24* (6), 1446–1452. <https://doi.org/10.1002/elan.201200053>.
- (166) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Mixed Monolayer Organic Films via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3133–3139. <https://doi.org/10.1021/la400303x>.
- (167) Leroux, Y. R.; Hui, F.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Downard, A. J.; Hapiot, P. Design of Robust Binary Film onto Carbon Surface Using Diazonium Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11222–11228. <https://doi.org/10.1021/la202250y>.
- (168) Santos, L.; Ghilane, J.; Martin, P.; Lacaze, P.-C.; Randriamahazaka, H.; Lacroix, J.-C. Host–Guest Complexation: A Convenient Route for the Electroreduction of Diazonium Salts in Aqueous Media and the Formation of Composite Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1690–1698. <https://doi.org/10.1021/ja9096187>.
- (169) Santos, L.; Ghilane, J.; Lacroix, J. C. Formation of Mixed Organic Layers by Stepwise Electrochemical Reduction of Diazonium Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (12), 5476–5479. <https://doi.org/10.1021/ja300224c>.
- (170) Gautier, C.; López, I.; Breton, T. A Post-Functionalization Toolbox for Diazonium (Electro)-Grafted Surfaces: Review of the Coupling Methods. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (9), 2773–2810. <https://doi.org/10.1039/D1MA00077B>.
- (171) Shedge, H. Y.; Creager, S. E. Evaluation of Non-Specific Binding Suppression Schemes for Neutravidin and Alkaline Phosphatase at the Surface of Reticulated Vitreous Carbon Electrodes. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *657* (2), 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.044>.
- (172) Kamamoto, Y.; Nitta, Y.; Kubo, K.; Mizuta, T.; Kume, S. Selection of Two Optional Covalent Bonds by Electric Stimuli: Dual Catalytic Switching of Redox-Active Copper. *Chemical Communications* **2016**, *52* (69), 10486–10489. <https://doi.org/10.1039/C6CC03407A>.
- (173) Cesbron, M.; Levillain, E.; Breton, T.; Gautier, C. Click Chemistry: A Versatile Method for Tuning the Composition of Mixed Organic Layers Obtained by Reduction of Diazonium Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (44), 37779–37782. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16954>.
- (174) Liu, G.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. An Electrochemical Impedance Immunosensor Based on Gold Nanoparticle-Modified Electrodes for the Detection of HbA1c in Human Blood. *Electroanalysis* **2012**, *24* (7), 1509–1516. <https://doi.org/10.1002/elan.201200233>.
- (175) Tuci, G.; Mosconi, D.; Rossin, A.; Luconi, L.; Agnoli, S.; Righetto, M.; Pham-Huu, C.; Ba, H.; Cicchi, S.; Granozzi, G.; Giambastiani, G. Surface Engineering of Chemically Exfoliated MoS₂ in a “Click”: How To Generate Versatile Multifunctional Transition Metal Dichalcogenides-Based Platforms. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (22), 8257–8269. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03663>.
- (176) Tuci, G.; Vinattieri, C.; Luconi, L.; Ceppatelli, M.; Cicchi, S.; Brandi, A.; Filippi, J.; Melucci, M.; Giambastiani, G. “Click” on Tubes: A Versatile Approach towards Multimodal Functionalization of SWCNTs. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (27), 8454–8463. <https://doi.org/10.1002/chem.201200650>.

- (177) Bartolome, J. P.; Echegoyen, L.; Fragoso, A. Reactive Carbon Nano-Onion Modified Glassy Carbon Surfaces as DNA Sensors for Human Papillomavirus Oncogene Detection with Enhanced Sensitivity. *Analytical Chemistry* **2015**, *87* (13), 6744–6751. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00924>.
- (178) Liu, G.; Iyengar, S. G.; Gooding, J. J. An Amperometric Immunosensor Based on a Gold Nanoparticle-Diazonium Salt Modified Sensing Interface for the Detection of HbA1c in Human Blood. *Electroanalysis* **2013**, *25* (4), 881–887. <https://doi.org/10.1002/elan.201200333>.
- (179) Gietter, A. A. S.; Pupillo, R. C.; Yap, G. P. A.; Beebe, T. P.; Rosenthal, J.; Watson, D. A. On-Surface Cross-Coupling Methods for the Construction of Modified Electrode Assemblies with Tailored Morphologies. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (1), 437–443. <https://doi.org/10.1039/C2SC21413J>.
- (180) Liu, G.; Luais, E.; Gooding, J. J. The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 4176–4183. <https://doi.org/10.1021/la104373v>.
- (181) Tanaka, M.; Sawaguchi, T.; Sato, Y.; Yoshioka, K.; Niwa, O. Surface Modification of GC and HOPG with Diazonium, Amine, Azide, and Olefin Derivatives. *Langmuir* **2011**, *27* (1), 170–178. <https://doi.org/10.1021/la1035757>.
- (182) Santos, L.; Mattiuzzi, A.; Jabin, I.; Vandencastele, N.; Reniers, F.; Reinaud, O.; Hapiot, P.; Lhenry, S.; Leroux, Y.; Lagrost, C. One-Pot Electrografting of Mixed Monolayers with Controlled Composition. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (29), 15919–15928. <https://doi.org/10.1021/jp5052003>.
- (183) Batterjee, S. M.; Marzouk, M. I.; Aazab, M. E.; El-Hashash, M. A. The Electrochemistry of Some Ferrocene Derivatives: Redox Potential and Substituent Effects. *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17* (5), 291–297. <https://doi.org/10.1002/aoc.414>.
- (184) Li, X.; Wan, Y.; Sun, C. Covalent Modification of a Glassy Carbon Surface by Electrochemical Oxidation of R-Aminobenzene Sulfonic Acid in Aqueous Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *569* (1), 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.01.036>.
- (185) Yang, G.; Liu, B.; Dong, S. Covalent Modification of Glassy Carbon Electrode during Electrochemical Oxidation Process of 4-Aminobenzylphosphonic Acid in Aqueous Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *585* (2), 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.09.017>.
- (186) Yang, G.; Shen, Y.; Wang, M.; Chen, H.; Liu, B.; Dong, S. Copper Hexacyanoferrate Multilayer Films on Glassy Carbon Electrode Modified with 4-Aminobenzoic Acid in Aqueous Solution. *Talanta* **2006**, *68* (3), 741–747. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.017>.
- (187) Sørensen, T.; Nielsen, M. Synthesis, UV/Vis Spectra and Electrochemical Characterisation of Arylthio and Styryl Substituted Ferrocenes. *Open Chemistry* **2011**, *9* (4), 610–618. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0040-8>.
- (188) Thompson, J. O. F.; Saalbach, L.; Crane, S. W.; Paterson, M. J.; Townsend, D. Ultraviolet Relaxation Dynamics of Aniline, *N, N*-Dimethylaniline and 3,5-Dimethylaniline at 250 Nm. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142* (11), 114309. <https://doi.org/10.1063/1.4914330>.
- (189) Kullapere, M.; Seinberg, J.-M.; Mäeorg, U.; Maia, G.; Schiffrin, D. J.; Tammeveski, K. Electroreduction of Oxygen on Glassy Carbon Electrodes Modified with in Situ Generated Anthraquinone Diazonium Cations. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (7), 1961–1969. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.054>.
- (190) Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Spontaneous Derivatization of a Copper Electrode with in Situ Generated Diazonium Cations in Aprotic and Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (20), 7501–7507. <https://doi.org/10.1021/jp0704012>.
- (191) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13* (25), 6805–6813. <https://doi.org/10.1021/la961033o>.
- (192) Blanchard, P.-Y.; Kenfack, G. T.; Levillain, E.; Gautier, C. Self-Assembled Monolayers Prepared from Alkanethiols or Dialkyl Disulfides on Au: Evidence of Influence of the Anchoring Group. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (12), 3171–3174. <https://doi.org/10.1002/slct.201600071>.

- (193) Brooksby, P. A.; Downard, A. J. Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir* **2004**, *20* (12), 5038–5045. <https://doi.org/10.1021/la049616i>.
- (194) Ranganathan, S.; McCreery, R.; Majji, S. M.; Madou, M. Photoresist-Derived Carbon for Microelectromechanical Systems and Electrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (1), 277. <https://doi.org/10.1149/1.1393188>.
- (195) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429. <https://doi.org/10.1039/b406228k>.
- (196) Gross, A. J.; Bucher, C.; Coche-Guerente, L.; Labbé, P.; Downard, A. J.; Moutet, J.-C. Nickel (II) Tetraphenylporphyrin Modified Surfaces via Electrografting of an Aryldiazonium Salt. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (11), 1236–1239. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.035>.
- (197) Tougaard, S. Practical Guide to the Use of Backgrounds in Quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2021**, *39* (1), 011201. <https://doi.org/10.1116/6.0000661>.
- (198) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. Evidence of Monolayer Formation via Diazonium Grafting with a Radical Scavenger: Electrochemical, AFM and XPS Monitoring. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 13137–13142. <https://doi.org/10.1039/C5CP01401H>.
- (199) Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. Formation of a Bifunctional Redox System Using Electrochemical Reduction of Platinum in Ferrocene Based Ionic Liquid and Its Reactivity with Aryldiazonium. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (12), 4722–4728. <https://doi.org/10.1021/ja310889z>.
- (200) Lu, Y.; Jiang, Y.; Wu, H.; Chen, W. Ferrocene-Functionalized Graphene Oxide Nanosheets: Efficient Electronic Communication between Ferrocene Centers across Graphene Nanosheets. *Electrochimica Acta* **2015**, *156*, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.049>.
- (201) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. St. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- (202) Liu, G.; Böcking, T.; Gooding, J. J. Diazonium Salts: Stable Monolayers on Gold Electrodes for Sensing Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *600* (2), 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.012>.
- (203) Bang, G. S.; Jeon, I. C. Electrochemical Properties of Electroactive Monolayers Having [Os(Bpy)₃]²⁺ Moieties. **7**.
- (204) Chen, Q.; Li, Y.; Liu, Y.; Sun, P.; Yang, Z.; Xu, T. Designer Ferrocene Catholyte for Aqueous Organic Flow Batteries. *ChemSusChem* **2021**, *14* (5), 1295–1301. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002467>.
- (205) Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (9), 2220–2240. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b01332>.
- (206) Liu, Y.; Chen, Q.; Zhang, X.; Ran, J.; Han, X.; Yang, Z.; Xu, T. Degradation of Electrochemical Active Compounds in Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* **2022**, *32*, 100895. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100895>.
- (207) Marshall, N.; Locklin, J. Reductive Electrografting of Benzene (*p*-Bisdiazonium Hexafluorophosphate): A Simple and Effective Protocol for Creating Diazonium-Functionalized Thin Films. *Langmuir* **2011**, *27* (21), 13367–13373. <https://doi.org/10.1021/la2024617>.
- (208) Ranganathan, S.; McCreery, R. L. Electroanalytical Performance of Carbon Films with Near-Atomic Flatness. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (5), 893–900. <https://doi.org/10.1021/ac0007534>.
- (209) Menanteau, T. Contrôle de La Fonctionnalisation Par Réduction Des Sels de Diazonium via Le Piégeage Radicalaire. Chimie théorique et/ou physique, Université d'Angers, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02448351>.

- (210) Lenne, Q.; Andrieux, V.; Levanen, G.; Bergamini, J.-F.; Nicolas, P.; Paquin, L.; Lagrost, C.; Leroux, Y. R. Electrochemical Grafting of Aryl Diazonium Salts in Deep Eutectic Solvents. *Electrochimica Acta* **2021**, *369*, 137672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137672>.
- (211) Pichereau, L. Préparation Contrôlée de Nanofilms Organiques Par Réduction de Sels de Diazonium : Vers Une Meilleure Compréhension de Leur Formation. Chimie théorique et/ou physique, Université d'Angers, 2021. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03682872>.
- (212) Kuo, T.-C. Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2* (6), 288. <https://doi.org/10.1149/1.1390813>.
- (213) Blanchard, P. Monocouches mixtes auto-assemblées électroactives: transduction électrochimique en l'absence de lien covalent entre l'unité redox et l'entité complexante.
- (214) Kardos, M. German Patent 276357. **1913**.
- (215) Ling, M.-M.; Erk, P.; Gomez, M.; Koenemann, M.; Locklin, J.; Bao, Z. Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Perylene Diimide Derivatives without Strong Electron Withdrawing Groups. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (8), 1123–1127. <https://doi.org/10.1002/adma.200601705>.
- (216) Lee, S. K.; Zu, Y.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenerated Chemiluminescence of Perylene, Terrylene, and Quaterrylene Diimides in Aprotic Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (14), 3513–3520. <https://doi.org/10.1021/ja984188m>.
- (217) Seifert, S.; Schmidt, D.; Würthner, F. An Ambient Stable Core-Substituted Perylene Bisimide Dianion: Isolation and Single Crystal Structure Analysis. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 1663–1667. <https://doi.org/10.1039/C4SC03671A>.
- (218) Dias, M.; Hudhomme, P.; Levillain, E.; Perrin, L.; Sahin, Y.; Sauvage, F.-X.; Wartelle, C. Electrochemistry Coupled to Fluorescence Spectroscopy: A New Versatile Approach. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6* (3), 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.01.010>.
- (219) Rocard, L.; Goujon, A.; Hudhomme, P. Nitro-Perylenediimide: An Emerging Building Block for the Synthesis of Functional Organic Materials. *Molecules* **2020**, *25* (6), 1402. <https://doi.org/10.3390/molecules25061402>.
- (220) Rachford, A. A.; Goeb, S.; Castellano, F. N. Accessing the Triplet Excited State in Perylenediimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (9), 2766–2767. <https://doi.org/10.1021/ja800333y>.
- (221) Pasaogullari, N.; Icil, H.; Demuth, M. Symmetrical and Unsymmetrical Perylene Diimides: Their Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties. *Dyes and Pigments* **2006**, *69* (3), 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.001>.
- (222) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (8), 2386–2407. <https://doi.org/10.1021/jo2001963>.
- (223) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1564–1579. <https://doi.org/10.1039/B401630K>.
- (224) Kozma, E.; Catellani, M. Perylene Diimides Based Materials for Organic Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2013**, *98* (1), 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.01.020>.
- (225) Li, Y.; Zhang, X.; Liu, D. Recent Developments of Perylene Diimide (PDI) Supramolecular Photocatalysts: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2021**, *48*, 100436. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2021.100436>.
- (226) Zhou, W.; Liu, G.; Yang, B.; Ji, Q.; Xiang, W.; He, H.; Xu, Z.; Qi, C.; Li, S.; Yang, S.; Xu, C. Review on Application of Perylene Diimide (PDI)-Based Materials in Environment: Pollutant Detection and Degradation. *Science of The Total Environment* **2021**, *780*, 146483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146483>.
- (227) Kumagai, S.; Ishii, H.; Watanabe, G.; Yu, C. P.; Watanabe, S.; Takeya, J.; Okamoto, T. Nitrogen-Containing Perylene Diimides: Molecular Design, Robust Aggregated Structures, and Advances

- in n-Type Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (5), 660–672. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00548>.
- (228) Billon, J.; Shkirskiy, V.; Dabos-Seignon, S.; Breton, T.; Gautier, C. No More Compromise: A Facile Route towards Functionalized Surfaces with Stable Monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (23), 14294–14298. <https://doi.org/10.1039/D2CP02129C>.
- (229) Davis, N. J. L. K.; MacQueen, R. W.; Roberts, D. A.; Danos, A.; Dehn, S.; Perrier, S.; Schmidt, T. W. Energy Transfer in Pendant Perylene Diimide Copolymers. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (35), 8270–8275. <https://doi.org/10.1039/C6TC02555B>.
- (230) Shkirskiy, V.; Billon, J.; Levillain, E.; Gautier, C. From Monolayer to Multilayer: Perylenediimide Diazonium Derivative Acting Either as a Growth Inhibitor or a Growth Enhancer. *Langmuir* **2021**, *37* (44), 12834–12841. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01808>.
- (231) Bkhach, S.; Le Duc, Y.; Alévêque, O.; Gautier, C.; Hudhomme, P.; Levillain, E. Highly Stable Perylenediimide-Based Self-Assembled Monolayers Studied with Spectroelectrochemistry. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (6), 887–891. <https://doi.org/10.1002/celec.201600034>.
- (232) Bkhach, S.; Alévêque, O.; Morille, Y.; Breton, T.; Hudhomme, P.; Gautier, C.; Levillain, E. Absorption Spectroelectrochemistry on Mixed Perylenediimide-Based Self-Assembled. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 601–606. <https://doi.org/10.1002/celec.201600770>.
- (233) Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L. Spectroelectrochemistry on Electroactive Self-Assembled Monolayers: Cyclic Voltammetry Coupled to Spectrophotometry. *Electrochemistry Communications* **2015**, *51*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.014>.
- (234) Alévêque, O.; Gautier, C.; Levillain, E. Real-Time Absorption Spectroelectrochemistry: From Solution to Monolayer. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *15*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.03.015>.
- (235) Bkhach, S. Monocouches Auto-Assemblées Électroactives : Apport de La Spectroélectrochimie Pour l'étude de Réactions Couplées Au Transfert d'électrons. Chimie théorique et/ou physique, Université d'Angers, 2017.
- (236) Ceccato, M.; Bousquet, A.; Hinge, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Using a Mediating Effect in the Electroreduction of Aryldiazonium Salts To Prepare Conducting Organic Films of High Thickness. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (6), 1551–1557. <https://doi.org/10.1021/cm1033244>.
- (237) Gautier, C.; Alévêque, O.; Seladji, F.; Dias, M.; Breton, T.; Levillain, E. Nitroxyl Radical Self Assembled Monolayers: Ion Pairing Investigation in Organic and Aqueous Media. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (1), 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.040>.
- (238) Amatore, C.; Klymenko, O.; Svir, I. A New Strategy for Simulation of Electrochemical Mechanisms Involving Acute Reaction Fronts in Solution: Application to Model Mechanisms. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (9), 1165–1169. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.008>.
- (239) Amatore, C.; Klymenko, O.; Svir, I. A New Strategy for Simulation of Electrochemical Mechanisms Involving Acute Reaction Fronts in Solution: Principle. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (9), 1170–1173. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.06.009>.
- (240) Andrieux, C. P.; Pinson, J. The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (48), 14801–14806. <https://doi.org/10.1021/ja0374574>.
- (241) Electron Transfer, Bond Breaking, and Bond Formation. In *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006; pp 182–250. <https://doi.org/10.1002/0471758078.ch3>.
- (242) Branchi, B.; Galli, C.; Gentili, P. Reactivity of Aryl and Vinyl Radicals: Abstraction of Hydrogen Atom or Reaction with a Nucleophile. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002* (16), 2844. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200208\)2002:16<2844::AID-EJOC2844>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200208)2002:16<2844::AID-EJOC2844>3.0.CO;2-9).
- (243) Yung, K. C.; Zeng, D. W.; Yue, T. M. XPS Investigation of Upilex-S Polyimide Ablated by 355 Nm Nd:YAG Laser Irradiation. *Applied Surface Science* **2001**, *173* (3–4), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00884-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00884-9).

- (244) Jansen, R. J. J.; van Bekkum, H. XPS of Nitrogen-Containing Functional Groups on Activated Carbon. *Carbon* **1995**, *33* (8), 1021–1027. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00030-H).
- (245) Chastain, J.; King Jr, R. C. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation* **1992**, *40*, 221.
- (246) Kang, E. T.; Ti, H. C.; Neoh, K. G. XPS Studies of Some Chemically Synthesized Polypyrrole–Organic Acceptor Complexes. *Polym J* **1988**, *20* (10), 845–850. <https://doi.org/10.1295/polymj.20.845>.
- (247) Lu, Y.; Li, D.; Liu, F. Characterizing the Chemical Structure of Ti₃C₂T_x MXene by Angle-Resolved XPS Combined with Argon Ion Etching. *Materials* **2022**, *15* (1), 307. <https://doi.org/10.3390/ma15010307>.

Titre : Formation, par réduction de sels de diazonium, de couches organiques mixtes contrôlées en épaisseur et en composition.

Mots clés : électrochimie, fonctionnalisation de surface, aryldiazoniums, monocouches, couches mixtes.

Résumé : L'immobilisation de plusieurs molécules organiques sur des électrodes permet de transférer chacune des propriétés de ces composés aux surfaces modifiées. Dans ce but, la réduction de cations diazonium permet de former des films organiques multifonctionnels stables. Cette méthode souffre cependant d'un problème de contrôle vis-à-vis de l'épaisseur des dépôts obtenus et de leur structure. La réaction de greffage impliquant des radicaux, la croissance est dendritique et rapide. Les films obtenus sont donc épais et leur structure est difficilement contrôlable. De plus, le processus étant électrochimique, la cinétique d'adsorption des motifs est intimement liée au potentiel de réduction des cations diazonium. Les proportions d'un matériau élaboré par co-réduction de plusieurs cations sont donc dictées majoritairement par leurs potentiels de réduction et non par leurs concentrations respectives.

Dans ce cadre, ce travail de recherche a pour but le développement d'une méthodologie permettant l'élaboration de monocouches mixtes. Pour cela des cations présentant un espaceur aliphatique entre aryldiazonium et groupement fonctionnel terminal ont été synthétisés et immobilisés. La méthodologie a d'abord été validée par immobilisation d'un dérivé de ferrocène puis généralisée à différents diluants non fonctionnels. La co-réduction d'une seconde sonde redox, un dérivé PDI, et d'un diluant a permis l'élaboration de monocouches mixtes aux proportions finement contrôlables. La modularité exceptionnelle autorisée par ce dérivé a également permis l'élaboration de multicouches multifonctionnelles. L'étude des films a ensuite permis de lier propriétés et structure des dépôts.

Title : Formation, by reduction of diazonium salts, of mixed organic layers controlled in thickness and composition.

Keywords : electrochemistry, surface functionalization, aryldiazoniums, monolayers, mixed layers

Abstract : The immobilization of several organic molecules on electrodes allows to transfer each of the properties of these compounds to the modified surfaces. For this purpose, the reduction of diazonium cations allows to form stable multifunctional organic films. However, this method suffers from a control problem regarding the thickness of the obtained deposits and their structure. Since the grafting reaction involves radicals, the growth is dendritic and fast. The obtained films are thereby thick and their structure is difficult to control. Moreover, the process being electrochemical, the adsorption kinetics of the functionalities is closely linked to the reduction potential of the diazonium cations. The proportions of a material elaborated by co-reduction of several cations are thus dictated mainly by their reduction potentials and not by their respective concentration.

In this context, this research work aims at developing a methodology allowing the elaboration of mixed monolayers. For this purpose, cations with an aliphatic spacer between aryldiazonium and the terminal functional group were synthesized and immobilized. The methodology was first validated by immobilization of a ferrocene derivative and then generalized to different non-functional diluents. The co-reduction of a second redox probe, a PDI derivative, and a diluent allowed the elaboration of mixed monolayers with finely controllable proportions. The outstanding modularity allowed by this derivative also allowed the elaboration of multifunctional multilayers. Studies of the films then allowed to link properties and structure of the deposits.